

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60944

(P2002-60944A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特コード*(参考)	
C 2 3 C	16/30	C 2 3 C	16/30	4 K 0 3 0
	16/18		16/18	4 M 1 0 4
H 0 1 L	21/203	H 0 1 L	21/203	M 5 F 0 3 3
	21/205		21/205	5 F 0 3 8
	21/283		21/283	B 5 F 0 4 5

審査請求 有 請求項の数56 OL (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-122174(P2001-122174)

(22) 出願日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(31) 優先権主張番号 09/553997

(32) 優先日 平成12年4月20日 (2000.4.20)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(74) 代理人 100086243

弁理士 坂口 博 (外2名)

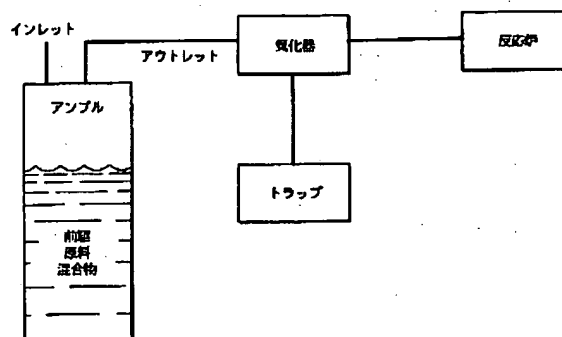
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 前駆原料混合物、膜付着方法、及び構造の形成

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 CVD及びALDに有用な前駆原料混合物、これを用いて膜を成長させる方法、及びこの膜を組み込む電子素子を形成する方法の提供。

【解決手段】 Li等の金属元素を含む、少なくとも1つの前駆化合物であり、前駆化合物に、水素化物等の元素を含む、少なくとも1つの前駆物質を含み、これが脂肪族炭化水素等の不活性液内に溶解、乳化または浮遊される。前駆原料混合物は、溶液、乳濁液または懸濁液であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】不活性液内に溶解、乳化または浮遊される少なくとも1つの前駆化合物を含む、前駆原料混合物であって、前記少なくとも1つの前駆化合物が、化学式

【数式1】 $MR^1_xR^2_yA_z$

を有し、ここでMがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、 $R^1$ 及び $R^2$ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン及び水を含むグループから選択される、任意の配位的に結合または会合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $x+y$ =元素Mの原子価であり、 $z \geq 0$ である前駆原料混合物。

【請求項2】前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、またはこれらの混合物である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項3】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、SbまたはBiであり、 $R^1$ が水素化物であり、 $R^2$ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

チビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項4】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、 $R^1$ が $C_1-C_8$ アルキル、または $C_4-C_{12}$ シクロアルキルであり、 $R^2$ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項5】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、 $R^1$ が $C_2-C_8$ アルケニル、 $C_4-C_{12}$ シクロアルケニル、または $C_5-C_{18}$ アリールであり、 $R^2$ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項6】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、 $R^1$ が $C_1-C_8$ アルキル、または $C_4-C_{12}$ シクロアルキルであり、 $R^2$ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

g、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がカルボニルであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項7】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がアルコキシまたはシロキシであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項8】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がアミドであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩

基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項9】前記前駆化合物が化学式、

【数式2】 $MR^1_x(PR^2_3)_yA_z$

を有し、ここでMがTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgまたはAuであり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項10】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>が硝酸塩であり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項11】MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、

Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がハロゲン化物であり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項12】MがLi, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がシリルであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項13】MがPtであり、前記化合物が(シクロペンタジエニル)Pt(アルキル)<sub>3</sub>でないという条件の下で、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフ

イン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項14】前記不活性液が前記少なくとも1つの前駆化合物よりも高い温度で気化する、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項15】前記不活性液がC<sub>5-12</sub>アルカンである、請求項2記載の前駆原料混合物。

【請求項16】前記不活性液が容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含む、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項17】前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項16記載の前駆原料混合物。

【請求項18】前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサノ酸、メタン、エタン、ピリジン及びPF<sub>3</sub>を含むグループから選択される、請求項16記載の前駆原料混合物。

【請求項19】前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物から選択される2つ以上の構成要素と、容量で前記不活性液の30%以下の添加剤とから成り、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求

項1記載の前駆原料混合物。

【請求項20】前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び $\text{PF}_3$ を含むグループから選択される、請求項19記載の前駆原料混合物。

【請求項21】前記不活性液が $\text{C}_5$  -  $\text{C}_{12}$ アルカンから成り、容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含み、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項22】前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び $\text{PF}_3$ を含むグループから選択される、請求項21記載の前駆原料混合物。

【請求項23】前記少なくとも1つの前駆化合物が、ジメチル、ジエチル、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物； $\text{Me}_2\text{AlH}(\text{NEtMe}_2)$ ；第3ブチルアルシン； $(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$ ； $(\text{EtMe}_2\text{N})\text{AlH}_3$ ； $(\text{Et}_3\text{N})\text{AlH}_3$ ； $\text{CpWH}_2$ ； $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ ；トリメチル、トリエチル、トリイソブチル、トリnプロピル、トリイソプロピル、トリnブチル、トリネオペンチル、ま

たはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSb；テトラメチル、テトラエチル、テトラフェニル、またはテトラnブチル-Si、Ti、Zr、Hf、Ge、SnまたはPb；ジメチル、ジエチル、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド；トリエチル、トリイソブチル、トリnプロピル、トリイソプロピル、トリnブチル、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSbトリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン；ジメチルまたはジエチル-Zn、CdまたはHg；(ネオペンチル) $_4\text{Cr}$ ； $\text{Et}_3\text{Pb}$ (ネオペンチル)； $\text{Cp}_2\text{Me}_2\text{Zr}$ ； $(\text{MeNC})_2\text{PtMe}_2$ ； $\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ；ビスCp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、MgまたはCr；ビスエチルベンゼン；ビスベンゼン-Co、MoまたはCr；トリフェニル-Bi、SbまたはAs；トリビニルボロン；トリスCp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLu；テトラCp-Th、Pa、U、Np、PuまたはAmトリスアリルイリジウム； $\text{CpCr}(\text{CO})_2$ ； $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ； $\text{CpCuPEt}_3$ ；CpIn；CpIr(シクロオクタジエン)；CpPd(アリル)；CpGaMe $_2$ ；CpGaEt $_2$ ；(シクロヘキサジエン) $\text{FeCO}_3$ ；(シクロオクタテトラエン) $\text{FeCO}_3$ ；エチルフェロセン；CpMn(CO) $_3$ ；(シクロヘプタトリエン)Mo(CO) $_3$ ；TiCp； $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ ；(メシチレン)W(CO) $_3$ ；CpRe(CO) $_3$ ；CpRh(CO) $_2$ ；Ir(アリル) $_3$ ；Pt(アリル) $_2$ ；CpIr(シクロオクタネジオン)； $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{シクロオクタネジオン})]_2$ ；Ru(シクロオクタネジオン)(アリル) $_2$ ； $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$ ； $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ； $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ；Ru(CO) $_3$ (1,3-シクロヘキサジエン)； $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ ；Cr(CO) $_6$ ；CpCo(CO) $_2$ ； $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ；CpMn(CO) $_3$ ；(シクロヘプタトリエン)Mo(CO) $_3$ ；Mo(CO) $_6$ ；Ni(CO) $_4$ ； $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ；CpRe(CO) $_3$ ；CpRh(CO) $_2$ ； $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ；W(CO) $_6$ ；CpV(CO) $_4$ ； $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ ；Pt(CO) $_2$ (シクロオクタネジオン)；Ir(CO) $_2$ (シクロオクタネジオン)； $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ ； $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ ；CoNO(CO) $_3$ ；ブトキシ、 $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、または $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au、HgまたはTl；テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロボキシ、テトラブトキシ、テトラ第3ブトキシ、テトライソ

ブトキシ、テトラOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、テトラOCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、テトラOCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、テトラOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラOC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>またはテトラOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si、Ge、Sn、Pb、Ti、ZrまたはHf; VO(イソプロポキシ)<sub>3</sub>、トリイソプロポキシ、トリ第2ブトキシ、トリnブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、トリOCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、トリOCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、トリOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、トリOC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、トリOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、またはトリOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B、Al、Ga、In、P、AsまたはSb; Et<sub>3</sub>Pb(イソプロポキシド); (第3ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>; テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb; ジエチルアミノジエチルアルシン; ジエチルアミノアルシン二塩化物; ビスジメチルアミノアルシン塩化物; Me<sub>2</sub>Zn(トリエチルアミン)<sub>2</sub>; ジエチルアミノジメチルスタンタン; トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン; トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ; トリス(ジメチルアミノ)アルシン; トリス(ジメチルアミノ)スチベン; トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド; ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム; (CO)<sub>4</sub>Fe[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]; Li、NaまたはKN(SiMe<sub>3</sub>); ペンタジメチルアミノタンタル; ジエチルアミノジメチルスズ; ヘキサジメチルアミノジタングステン; トリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタン; CpCu(PEt<sub>3</sub>); CpCu(トリフェニルホスフィン); (第3ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>; Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; (Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>; Ir(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>); RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 硝酸ガリウム; Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; TiCl<sub>4</sub>; ZnCl<sub>2</sub>; ZrCl<sub>4</sub>; HfCl<sub>4</sub>; AlCl<sub>3</sub>; SiCl<sub>4</sub>; GaCl<sub>3</sub>; SnCl<sub>4</sub>; CoCl<sub>3</sub>; ジメチル、ジエチル、またはジイソブチル-Al、B、Ge、SiまたはAsハロゲン化物; N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li、NaまたはK; B(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>3</sub>-B、Al、GaまたはIn; (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ti、ZrまたはHf; または{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>-Zn、CdまたはHgであり、Cpがシクロペンタジエニルである、請求項1記載の前駆原料混合物。

【請求項24】化学蒸着または原子層付着のための方法であって、  
請求項1記載の前駆原料混合物内の前駆化合物を気化するステップと、  
気化された前駆物質を、他の共同反応剤の任意の追加と

共に、化学蒸着または原子層付着反応炉内に導入するステップと、  
気化された前記前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む、方法。

【請求項25】前記膜が電子素子の構成要素である、請求項24記載の方法。

【請求項26】前記共同反応剤が、気化された前記前駆物質とは別々に導入される、請求項24記載の方法。

【請求項27】前記前駆原料混合物内の前記前駆物質を気化するステップと、

気化された前駆物質を、他の共同反応剤及び不活性パージ・ガスの別々の追加と共に、原子層付着反応炉内に導入するステップと、

気化された前記前駆物質、パージ・ガス、共同反応剤、及びパージ・ガスの交互パルスの順次導入により、膜を基板上に付着するステップとを含む、請求項24記載の方法。

【請求項28】前記共同反応剤が還元剤、酸化剤、窒化剤、またはケイ化剤である、請求項24記載の方法。

【請求項29】前記還元剤が水素、フォーミング・ガス、シラン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項28記載の方法。

【請求項30】前記酸化剤が酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項28記載の方法。

【請求項31】前記窒化剤がアンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、イソプロピルアミン、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項28記載の方法。

【請求項32】前記ケイ化剤がシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシラザン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項28記載の方法。

【請求項33】前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤である、請求項24記載の方法。

【請求項34】前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤である、請求項24記載の方法。

【請求項35】前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項24記載

の方法。

【請求項36】前記基板を4つ以上の異なるガスの交互バ尔斯のシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項24記載の方法。

【請求項37】前記基板を4つ以上の異なるガスの交互バ尔斯のシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項24記載の方法。

【請求項38】前記基板を5つ以上の異なるガスの交互バ尔斯のシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが任意の気化されたシリコン含有前駆物質と、請求項1記載の前駆原料混合物の気化されたシリコン含有前駆物質とを含むグループから選択される、請求項24記載の方法。

【請求項39】前記基板が、半導体基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、シリコン含有半導体基板、セラミック、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、及びこれらの混合体または多層を含むグループから選択される、請求項24記載の方法。

【請求項40】前記電子素子がトランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、または相互接続構造である、請求項25記載の方法。

【請求項41】底部電極と、誘電体層と、頂部電極層と、任意の誘電体緩衝層とを含む、積層またはトレンチ・コンデンサ構造を形成する方法であって、前記コンデンサがプラグ及び任意の導電バリアを介して下側の回路に接続されるものにおいて、前記コンデンサ構造の少なくとも1つの構成要素が、請求項24記載の方法により付着される方法。

【請求項42】前記任意の誘電緩衝層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、これらの合金、混合物または多層、及び複合要素金属酸化物を含むグループから選択される、請求項41記載の方法。

【請求項43】前記誘電体が強誘電材料である、請求項41記載の方法。

【請求項44】前記プラグ材料が、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項41記載の方法。

【請求項45】前記導電バリアが、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiSiN}$ 、 $\text{TaWN}$ 、 $\text{TiWN}$ 、 $\text{TaAlN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaTiN}$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{OsO}_x$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{ReO}_2$ 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物及び多層を含むグループから選択される、請求項41記載の方法。

【請求項46】前記底部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaSrCoO}_3$ 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項41記載の方法。

【請求項47】前記誘電体層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{rN}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、複合要素金属酸化物、化学式 $\text{ABO}_3$ を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーブ・ケイ酸塩、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項41記載の方法。

【請求項48】前記頂部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaSrCoO}_3$ 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、または多層を含むグループから選択される、請求項41記載の方法。

【請求項49】誘電体層内にエッチングされたトレンチ及びバイアと、誘電体と配線材料との間の任意のバリア材料と、配線材料とを含む、配線構造を形成する方法であって、前記配線構造の少なくとも1つの構成要素が、請求項24記載の方法により付着される方法。

【請求項50】前記誘電体層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{rN}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項4

## 9記載の方法。

【請求項51】前記任意のバリア材料が、WN、TiN、Ta<sub>2</sub>N、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項49記載の方法。

【請求項52】前記配線材料が、ポリシリコン、Al、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及び及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項49記載の方法。

【請求項53】ソース及びドレイン領域と、前記ソース領域とドレイン領域の間のチャネル領域と、前記チャネル領域上に位置合わせされるゲート誘電体と、前記ゲート誘電体上に位置合わせされるゲート電極とを含む電子素子を形成する方法であって、前記電子素子の少なくとも1つの構成要素が、請求項24記載の方法により付着される方法。

【請求項54】前記ゲート誘電体が、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、複合要素金属酸化物、化学式ABO<sub>3</sub>を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコニウム酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニウムイットリウム、アルミニウムランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーパ・ケイ酸塩、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項53記載の方法。

【請求項55】前記ゲート誘電体が2つ以上の層から構成される、請求項53記載の方法。

【請求項56】前記ゲート電極が、ポリシリコン、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re、Rh、W、Mo、Cr、Fe、Pd、Au、Rh、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項53記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は付着方法に関し、特に、化学蒸着 (CVD: chemical vapor deposition) 及び原子層付着 (ALD: atomic layer deposition)

プロセスにおいて有用な前駆原料混合物に関する。本発明はまた、本発明の前駆原料混合物から付着される少なくとも1つの膜、層または被覆を含む電子素子を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】性能を改善するために半導体素子の寸法が縮小すると、膜厚をより薄く均一な寸法に管理する必要性が増加する。寸法が縮小するとき、厚さの均一性は、隣接素子とのオーバーラップを最小化するために重要である。均一性の改善は、浅ソース/ドレイン拡散 (0.25 μm) を利用する現行技術において重要である。浅い拡散は、酸化物を通じる打込みにより獲得されるので、その酸化物の厚さの不均一性は、不均一なソース/ドレイン拡散深さを生じ、素子性能を劣化させる。厚さの均一性の改善はまた、エッチングの間に、膜の均一性に直接依存するオーバエッチングを最小化するために重要である。

【0003】半導体アプリケーションにおいて、CVDまたはALDにより付着されるほとんどの膜は、キャリア・ガスを生ずる (すなわち溶媒の無い) 前駆物質を通じて高温で泡立てる従来のバブラ (bubbler) 技術を用いて成長され、この場合、均一な前駆フラックスを膜に巡らせるためには、前駆物質の蒸気圧が一定であることが望まれる。しかしながら、蒸気圧は温度に直接関係するので、従来のバブラ技術は、ランの間またはランとランの間に、バブラ温度を最小変化に維持することを要求されるという欠点を有する。前駆フラックスの変動は、膜成長速度の変化につながる事が知られている。個体化合物は、時間の経過に伴い焼結し、表面領域を変化させることが知られており、ランとランの間の膜成長速度の不均一を生じる。焼結は液体前駆物質にとっては問題でないが、時間の経過につれ、液体前駆物質は、それに課せられる熱サイクル及び熱負荷により劣化し得る。更に、高温では、分解プロセスが加速される。従来のバブラ内での気化の間の前駆物質の高温、並びに熱サイクルは、時間の経過に伴う、前駆物質の早期劣化に寄与する。前駆物質は配位子再配列、クラスタ形成または酸化により、それらの化学状態を変化させる。前駆物質は、前駆物質を通じて気泡化される浄化不十分なキャリア・ガスや、空気漏れ、またはバブラ壁上で吸収される水及び酸素を通じて、バブラ内に不用意に導入され得る水または酸素と反応し得る。

【0004】従来のバブラ技術において一般に使用され、前述の不都合を被る前駆物質の例には、水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、リン化合物、硝酸塩、ハロゲン化合物、アルコキシド、シロキシド及びシリルが含まれる。アルキルアミン・アランなどの熱的に不安定な水素化物は、CVD及びALDにとって特に魅力的である。なぜなら、それらの高反応性は通常、低い熱処理温



度に通じて不純物混入を低減するからである。残念ながら、アルキルアミン・アランは保存、移送及び気化の間に周知のように不安定であり、その結果、膜の再現性は悪い。トリメチルアミン・アラン、トリエチルアミン・アラン、及びジエチルメチルアミン・アランなどのアルキルアミン・アランは、保存の間、及びCVD反応炉への移送の間に40℃以上で分解することが知られている。前駆物質を室温以下で保存し、分解を最小化するためには、注意が必要である。従って、移送及び気化温度は、前駆物質の熱分解により制限される(例えば、Dario M. Frigo及びGerbrand J. M. van Eijdenによる"Chemistry of Materials", 1994, 6, 190-195、並びにC. E. Chrysosou及びC. W. Pittによる"Applied Physics A Materials Science and Processing", vol. 65, 1997, 469-475を参照)。

【0005】熱的に不安定な前駆物質の別の例には、(シクロペンタジエニル)Cu(PEt<sub>3</sub>)などのCu(I)化合物があり、これは70℃程度の低い温度で、PEt<sub>3</sub>を失い分解することが知られている。他の例には、トリメチルインジウム及びトリエチルインジウムなどのアルキルがある。トリエチルインジウムは液体であり、バブラ内において室温で分解することが知られている。トリメチルインジウムは室温では固体であり、時間の経過に伴い、有効蒸気圧の変化が観測され、成長結果の望ましくない不均一性及び非再現性を生じる(G. B. Stringfellowによる"Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice", San Diego, CA: Academic Press, 1989を参照)。

【0006】他の例にはアルコキシドが含まれ、これは時間の経過に伴う配位子再配列、加水分解、オリゴメリゼーション、環形成、クラスタ形成及び酸化により、化学状態を変えることが知られている。従来のバブラ技術で遭遇する高温において、これらの分解プロセスは加速される。更にアルコキシドは、特に水及び酸素不純物に敏感であり、これらは前駆物質を通じて気泡化される浄化不十分なキャリア・ガスや、空気漏れ、またはバブラ壁上で吸収される水及び酸素を通じてバブラ内に不用意に導入され得る。加水分解反応が発生し得、これらの反応が、従来のバブラ技術において一般に遭遇する高温において加速される。アルコキシドはまた、時間と共に相互変化する多くの異性体形態で存在し得、その結果、可変の蒸気圧を生じる。例えば、アルミニウム・イソプロポキシドは、異性体間のゆっくりした相互変換速度により、多数の異性体形態で存在する。これらの異性体の蒸気圧は大きく変化するため、この化合物から成長されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の付着速度を、従来のバブラ技術を用いて制御することを困難にする(R. G. Gordon, K. Kramer, X. LiuによるMRS Symp Proc. Vol. 446, 1997, p. 383を参照)。

【0007】他の例には、アルコキシドと同様に振る舞

うアミドがあり、これは配位子再配列、加水分解、酸化、オリゴメリゼーション、及び環形成の傾向があり、幾つかの相互変換可能な異性体形態で存在し、時間の経過に伴い、再現不能な蒸気圧を生成する。他の例には、硝酸チタン、硝酸ジルコニウム及び硝酸ガリウムなどの無水金属硝酸塩が含まれる。これらの錯体は空気及び水に敏感であり、約100℃の温度で分解することが知られている。VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及びCrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの金属オキソ硝酸塩は、空気及び水に敏感であることに加え、光に敏感であり0℃で保存されるべきである。これについては、例えば、D. G. Colombo, D. C. Gilmer, V. G. Young, S. A. Campbell及びW. L. Gladfelterによる"Chemical Vapor Deposition", 1998, 4, No. 6, 1998, P. 220で開示されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】CVD成長のために、溶液内に溶解された前駆物質を含むβジケトネートを使用することについては、既に述べられている。米国特許第5204314号、同第5225561号、同第5280012号、同第5453494号、及び同第5919522号は、少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に結合されるCa、SrまたはBa錯体を含む溶液を用いて、Ca、SrまたはBaを成長させる方法について開示している。米国特許第5555154号は、テトラヒドロフラン内にPb、Zr及びTiジビバロイルメタネートを含む溶液を使用する場合の化学蒸着によるPbZrTiO<sub>3</sub>の成長について開示している。米国特許第5677002号及び同第5679815号は、少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に結合されるNb及びTaの溶液を用いて、膜を含むタンタル及びニオブを成長させる方法について開示する。米国特許第5698022号は、ランタニド金属/リン酸化物膜の化学蒸着に有用な前駆物質組成を教示しており、これは溶媒内のランタニド金属βジケトネート及びリン含有配位子から成る前駆化合物を含む。米国特許第5783716号は、少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に結合されるPt錯体を含む溶液を用いて、CVDによりPtを成長させる方法について開示する。米国特許第5820664号は、化学蒸着に有用な金属原料試薬溶液について開示しており、これは少なくとも1個のβジケトネート配位子またはβジケトネート誘導体に配位結合される金属を含む金属配位錯体を含む。米国特許第5900279号は、錯体の配位子の1つ内に溶解されるβジケトネート含有前駆物質から成る溶液を開示する。米国特許第5916359号は、2つの異なるC<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>アルカンと、グリム・ベースの溶媒またはホリアミンの3成分溶液内に溶解される、Sr、Bi、Taのβジケトネート含有前駆物質を含む前駆物質組成を用いて、CVDによりSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>を成

長させる方法を開示する。米国特許第5980983号は、金属含有膜の付着のために、金属βジケトネートの混合物の使用を開示する。βジケトネート前駆物質の様々な開示にも関わらず、βジケトネート含有前駆物質は、錯体分解経路を有することが知られており、それにより相当量の炭素または他の不要な不純物が結果の膜に組み込まれる。

【0009】米国特許第5900279号は、CVDにとって有用な溶液を教示しており、これは基本的に金属有機化合物の配位子から成る液体に追加される金属有機化合物を含む。例えば、M(βジケトネート)をβジケトン内で溶解する。この引例は、膜形成のための前駆物質の分解の間に過剰な配位子が存在する欠点を被る。配位子溶媒は、前駆物質及び前駆物質分解フラグメントと同一の分解経路を取る傾向があり、従って、気相でのまたは膜表面での前駆物質の分解を妨げる。気化された前駆物質、部分的に分解された前駆物質、気化された配位子溶剤、及びその分解副産物との間の気相反応が発生し得、前駆物質の揮発性の低下、気化器及び反応炉内での微粒子形成、及び結果的に再現不能な成長速度を生じ得る。

【0010】従来の付着プロセスに関する欠点を鑑み、付着プロセスを継続的に開発する必要性があり、様々な電子素子において使用される薄く付着された層または膜を形成するために、新たに改善された前駆原料混合物を使用することが望ましい。

【0011】本発明は、CVD及びALDアプリケーションにとって有用な前駆原料混合物、本発明の前駆原料混合物を用いて、膜(同様に層、被覆及び多層)を成長させる方法、及び、本発明により付着された膜を組み込む電子素子を形成する方法に関する。本発明により形成される好適な電子素子には、トランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、相互接続構造、または本発明の膜が組み込まれる任意の他の構造が含まれる。

【0012】

【課題を解決するための手段】特に、本発明の前駆原料混合物は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素から成る少なくとも1つの前駆物質を含み、これに水素化物、アルキル、アルケニル、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループか

ら選択される、少なくとも1個の配位子が結合される。配位子は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される不活性液体内に溶解、乳化または浮遊される。前駆原料混合物は溶液、エマルジョン(乳濁液)またはサスペンション(懸濁液)であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

【0013】本発明はまた、本発明の前駆原料混合物を用いて、基板上に膜を成長させるCVDまたはALD法に関する。膜形成方法は、前駆原料混合物内の前駆物質を気化するステップと、気化された前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む。この点に関し、不活性液が前駆物質と一緒に気化されても、気化されなくてもよい。1実施例では、不活性液が前駆物質と一緒に気化される。本発明の別の実施例では、不活性液は気化されず、反応炉から液体の形態で転送される。

【0014】本発明の別の態様は、本方法により付着される1つ以上の層を組み込む多層構造の形成に関する。

【0015】更に本発明の別の態様は、少なくとも1つの構成要素が本発明の前駆原料混合物から導出される、複合要素膜(multicomponent film)の形成に関する。

【0016】更に本発明の別の態様には、次のものが含まれる。すなわち、本方法により付着される膜を組み込む電子構造の形成。図1に示されるように、本方法により付着される膜を組み込み、単一基板上に形成されるn型電界効果トランジスタ(NFET)及びp型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む、相補型金属酸化膜半導体(CMOS)集積回路論理素子の形成。図2に示されるように、本方法により付着される膜を組み込む集積回路コンデンサの形成。図4に示されるように、本方法により付着される膜を組み込む集積回路配線構造の形成。

【0017】

【発明の実施の形態】前述のように、本発明はCVDまたはALDに有用な前駆原料混合物に関し、この混合物は、i)本発明の少なくとも1個の前駆物質と、ii)不活性液とを含む。

【0018】前駆物質は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素と

含む任意の化合物として定義され、これに水素化物 (H)、アルキル (CR<sub>3</sub>)、アルケニル (CRCR<sub>2</sub>)、シクロアルケニル、アリール、アルキン (CCR)、カルボニル (CO)、アミド (NR<sub>2</sub>)、イミド (NR)、ヒドラジド (NRNR<sub>2</sub>)、リン化物 (PR<sub>2</sub>)、ニトロシル (NO)、ニトリル (NO<sub>2</sub>)、硝酸塩 (NO<sub>3</sub>)、ニトリル (RCN)、イソニトリル (RNC)、ハロゲン化物 (F、Cl、BrまたはI)、アジド (N<sub>3</sub>)、アルコキシ (OR)、シロキシ (OSiR<sub>3</sub>)、シリル (SiR<sub>3</sub>)、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、少なくとも1個の配位子が結合される。そして、気化器に送られると、前駆物質が容易に気体に変換される。配位子のハロゲン化誘導体は、F、Cl、Br及びIを含むグループから選択されるハロゲンによる、H置換基の置換として定義される。配位子のスルホン化誘導体は、SによるO置換基の置換として定義される。配位子のケイ化誘導体は、SiによるC置換基の置換として定義される。

【0019】本発明の前駆物質の一般化化学式は、次のように表される。

【数式3】  $MR^1R^2A_z$

【0020】ここでMは、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、イソニトリル、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子である。また、Aは任意の配位的に結合または会合される配位子であり、ホスフィン (R<sub>3</sub>P)、亜リン酸塩 ((RO)<sub>3</sub>P)、アミン (R<sub>3</sub>N)、アルシン (R<sub>3</sub>As)、スチベン (R<sub>3</sub>Sb)、エーテル (R<sub>2</sub>O)、硫化物 (R<sub>2</sub>S)、ニトリル (RCN)、イソニトリル (RNC)、アルケン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール (ROH)、ホスフィン酸化物 (R<sub>3</sub>PO)、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン、及び水を含むグループから選択される。また、x ≥ 1、x + y = 元素Mの原子価であり、y ≥ 0、及びz ≥ 0である。

【0021】本発明の好適な前駆物質は、容易に気化される化合物である。特に、好適な前駆物質は、ジメチル

ー、ジエチルー、またはジイソブチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物; Me<sub>2</sub>AlH (NEtMe<sub>2</sub>); 第3ブチルアルシン; (Me<sub>3</sub>N)AlH<sub>3</sub>; (EtMe<sub>2</sub>N)AlH<sub>3</sub>; (Et<sub>3</sub>N)AlH<sub>3</sub>; CpWH<sub>2</sub>; Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>; トリメチルー、トリエチルー、トリイソブチルー、トリnプロピルー、トリイソプロピルー、トリnブチルー、トリネオペンチルー、またはエチルジメチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSb; テトラメチルー、テトラエチルー、テトラフェニルー、またはテトラnブチルー-Si、Ge、SnまたはPb; ジメチルー、ジエチルー、またはジイソブチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド; トリエチルー、トリイソブチルー、トリnプロピルー、トリイソプロピルー、トリnブチルー、またはエチルジメチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSbトリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン; ジメチルーまたはジエチルー-Zn、CdまたはHg; (ネオペンチル)<sub>4</sub>Cr; Et<sub>3</sub>Pb (ネオペンチル); Cp<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Zr; (MeNC)<sub>2</sub>PtMe<sub>2</sub>; CpIr (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; ビスCp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、MgまたはCr; ビスエチルベンゼン; ビスベンゼン-Co、MoまたはCr; トリフェニルー-Bi、SbまたはAs; トリビニルボロン; トリスCp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLu; トリスアリルイリジウム; CpCr (CO)<sub>2</sub>; Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>; CpCuPEt<sub>3</sub>; EtCpCuPEt<sub>3</sub>; CpIn; CpIr (シクロオクタジエン); CpPd (アリル); CpGaMe<sub>2</sub>; CpGaEt<sub>2</sub>; (シクロヘキサジエン) FeCO<sub>3</sub>; (シクロオクタテトラエン) FeCO<sub>3</sub>; エチルフェロセン; CpMn (CO)<sub>3</sub>; (シクロヘプタトリエン) Mo (CO)<sub>3</sub>; NdCp<sub>3</sub>; SmCp<sub>3</sub>; ScCp<sub>3</sub>; TbCp<sub>3</sub>; TlCp; TmCp<sub>3</sub>; Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>; (メシチレン) W (CO)<sub>3</sub>; CpRe (CO)<sub>3</sub>; CpRh (CO)<sub>2</sub>; Ir (アリル)<sub>3</sub>; Pt (アリル)<sub>2</sub>; CpIr (シクロオクタネジオン); [Ir (OMe) (シクロオクタネジオン)]<sub>2</sub>; Ru (シクロオクタネジオン) (アリル)<sub>2</sub>; Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>; Fe (CO)<sub>5</sub>; Co<sub>2</sub> (CO)<sub>8</sub>; Ru (CO)<sub>3</sub> (1, 3-シクロヘキサジエン); Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>; Cr (CO)<sub>6</sub>; CpCo (CO)<sub>2</sub>; Mn<sub>2</sub> (CO)<sub>10</sub>; CpMn (CO)<sub>3</sub>; Mo (CO)<sub>6</sub>; Ni (CO)<sub>4</sub>; Re<sub>2</sub> (CO)<sub>10</sub>; CpRe (CO)<sub>3</sub>; CpRh (CO)<sub>2</sub>; Ru<sub>3</sub> (CO)<sub>12</sub>; W (CO)<sub>6</sub>; CpV (CO)<sub>4</sub>; CF<sub>3</sub>Co (CO)<sub>4</sub>; Pt (CO)<sub>2</sub> (シクロオクタネジオン); Ir (CO)<sub>2</sub> (シクロオクタネジオン); (CO)<sub>4</sub>Fe [P (OC H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; (CO)<sub>4</sub>Fe [N (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; CoNO

(CO)<sub>3</sub>; ブトキシ、OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、またはOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au、HgまたはTl; テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、テトラブトキシ、テトラnブトキシ、テトライソブトキシ、テトラ第3ブトキシ、テトラOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、テトラOCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、テトラOCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、テトラOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラOC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>またはテトラOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si、Ge、Sn、Pb、Ti、ZrまたはHf; VO(イソプロポキシ)<sub>3</sub>、トリイソプロポキシ、トリ第2ブトキシ、トリnブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、(OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、(OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>))<sub>3</sub>、(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、または(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B、Al、Ga、In、P、AsまたはSb; Et<sub>3</sub>Pb(イソプロポキシド); (第3ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>; テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb; ジエチルアミノジエチルアルシン; ジエチルアミノアルシン二塩化物; ビスジメチルアミノアルシン塩化物; Me<sub>2</sub>Zn(トリエチルアミン)<sub>2</sub>; ジエチルアミノジメチルスタンナン; トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン; トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ; トリス(ジメチルアミノ)アルシン; トリス(ジメチルアミノ)スチビン; トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド; ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム; (CO)<sub>4</sub>Fe[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]; Li、NaまたはKN(SiMe<sub>3</sub>); ペンタジメチルアミノタンタル; ジエチルアミノジメチルズ; ヘキサジメチルアミノジタングステン; トリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタン; CpCu(トリフェニルホスフィン); (第3ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>; Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; (Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>; Ir(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>); RuNO(N<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; 硝酸ガリウム; Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Co(N<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>; VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; TiCl<sub>4</sub>; HfCl<sub>4</sub>; ZrCl<sub>4</sub>; InCl<sub>3</sub>; SnCl<sub>2</sub>; AlCl<sub>3</sub>; SiCl<sub>4</sub>; GaCl<sub>3</sub>; SnCl<sub>4</sub>; CoCl<sub>3</sub>; ジメチル、ジェチル、またはジイソブチル-Al、B、Ge、SiまたはAsハロゲン化物; N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li、NaまたはK; B(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>3</sub>-B、Al、GaまたはIn; (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ti、ZrまたはHf; {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>-Zn、CdまたはHgであ

る。ここでCpはシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、メチル、エチル、イソプロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0022】不活性液は、本発明の前駆物質の保存及び気化の間に、前駆物質と接触するとき、分解しない任意の液体として定義される。より詳細には、前駆原料混合物内で使用される不活性液は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アルカンから構成される。ここで“基本的に構成される”とは、本発明では、容量で70%乃至100%として定義される。任意的な添加剤が存在し得るが、添加剤は容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0023】不活性液の選択は、次の基準にもとづく。すなわち、前駆物質と接触するとき、または前駆物質の気化の間に分解しないような、十分な不活性を有することであり、それにより反応炉の高温域を通過するとき、成長する膜表面に不利に吸着することなく、結果の膜内に不要な不純物を導入しない。

【0024】本発明の前駆原料混合物は、溶液、エマルジョン(乳濁液)またはサスペンション(懸濁液)であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

【0025】本発明の前駆原料混合物は、任意のCVDまたはALDプロセスにおいて、現在使用されている任意の配送手段と共に使用され得る。従って、本発明は特定のCVDまたはALD装置に、または任意の配送システムに限定されるものではない。化学蒸着(CVD)は、反応炉への複数の試薬の同時導入として定義される。一方、原子層付着(ALD)は、反応炉への複数の試薬の順次導入として定義され、例えば、原子層エビタキシ、デジタル化学蒸着、パルス化学蒸着、及び他の類似の方法が含まれる。

【0026】本発明によれば、任意のCVDまたはALDプロセスにおいて、本発明の前駆原料混合物を用いて、基板上に膜が形成される。膜は、前駆原料混合物内の前駆物質を気化し、その後、気化した前駆物質の成分を基板上に付着することにより形成される。この点に関し、不活性液が前駆物質と一緒に気化されても、気化されなくてもよい。本発明の1実施例では、不活性液が前駆物質と一緒に気化される。別の実施例では、不活性液は気化されず、反応炉から液体の形態で転送される。

【0027】膜の形成に加え、前駆原料混合物は、本発

明の1つ以上の膜層を組み込む多層構造の形成において、或いは、少なくとも1つの構成要素が本方法の前駆原料混合物から導出される、複合要素膜 (multicomponent film) の形成において使用される。

【0028】また、本発明の前駆原料混合物は、本方法により付着された膜を組み込む構造、すなわち電子素子構造の形成において使用される。用語“電子素子構造”は、本発明では、トランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、バリスタ、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、及び相互接続構造を意味するために使用される。

【0029】更に、前駆原料混合物は、相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) 集積回路論理素子の形成において使用される。より詳細には、本発明は、単一基板上に形成されるn型電界効果トランジスタ (NFET) 及びp型電界効果トランジスタ (PFET) の両方を含む、CMOS集積回路の形成に関する。図1に示されるように、NFET素子11が基板10のp型導電性領域13上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極14と、ゲート電極14の横方向の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域16とを含む。同様に、PFET素子17が基板10のn型導電性領域18上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極19と、ゲート電極19の両側の側壁に沿って形成される1対のp型ソース/ドレイン領域20とを含む。NFET及びPFET素子は、浅トレンチ分離21及びスペーサ22により分離される。本発明のこの点に関し、ゲート電極14、ゲート電極19、ゲート誘電体15、及びスペーサ22を含むトランジスタ構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0030】本発明の前駆原料混合物はまた、集積回路コンデンサの形成に使用される。図2に示されるように、典型的なコンデンサは、基板30上に、バリア32と一緒に形成され、プラグ31によりトランジスタに接続される。コンデンサは、底部電極33、(強誘電性または非強誘電性の) 誘電体34、及び頂部電極35を含む。本発明のこの点に関し、プラグ31、バリア32、底部電極33、誘電体34、及び頂部電極35を含むコンデンサ構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。コンデンサはスタックまたはトレンチであり得る。

【0031】前駆原料混合物はまた、集積回路配線構造の形成において使用される。図3に示されるように、典型的な配線構造は、トレンチ41及びバイア42を誘電体層43内にエッチングすることにより形成される。誘電体層43の下には、配線層の金属薄膜配線44及び誘電体層45が存在する。図4では、トレンチ及びバイアが、バリア材料46及び配線金属47により充填されている。本発明のこの点に関し、誘電体層43及び45、金属薄膜配線44、バリア材料46、及び配線金属47

を含む配線構造構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0032】2重ダマシーン構造のエッチング・フィーチャを共形被覆するバリア層も、本発明の前駆原料混合物を用いて形成される。

【0033】前記の説明は本発明の総括的な説明であり、以下では本発明の特定の詳細について述べることにする。

【0034】水素化物含有化合物のための前駆原料混合物：水素化物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $MR^1_xR^2_yA_z$

ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはB、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、Sn、Pb、Zn、Cd及びHgである。また、 $R^1$ は水素化物であり、 $R^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aは任意の配位結合される配位子であり、ホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0035】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカンから構成される。

【0036】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安定な水素化物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の非水素化物配位子が混合物に追加されてもよ

い。水素化物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0037】少なくとも1つの水素化物含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物；第3ブチルアルシン； $CpWH_2$ または $Cp_2MoH_2$ が含まれ、これらは基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカン液から成る液体内に溶解、乳化または浮遊される。他の好適な前駆原料混合物は、少なくとも1つの水素化物含有化合物から成り、これは $Me_2AlH(NEtMe_2)$ ； $(Me_3N)AlH_3$ ； $(EtMe_2N)AlH_3$ または $(Et_3N)AlH_3$ などを含み、これらが選択的にアミンを追加された（但しこれは容量で不活性液の30%以下）、基本的に $C_5-C_{12}$ アルカン液から成る液体内に乳化または浮遊される。

【0038】アルキル含有化合物のための前駆原料混合物：アルキル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $MR^1_xR^2_yA_z$

ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはB、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、Sn、Pb、Zn、Cd及びHgである。また、 $R^1$ は $C_1-C_8$ アルキル、または $C_4-C_{12}$ シクロアルキルであり、 $R^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩

基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0039】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアノ酸塩、イソシアノ酸塩、チオシアノ酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカンから構成される。

【0040】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安的なアルキル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルキル配位子が混合物に追加されてもよい。アルキル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0041】少なくとも1つのアルキル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、トリメチル-、トリエチル-、またはトリイソブチル-、トリnプロピル-、トリイソプロピル-、トリnブチル-、トリネオペンチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSb；テトラメチル-、テトラエチル-、テトラフェニル-、またはテトラnブチル-Si、Ge、SnまたはPb；ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、 $Cp$ 、アミド、ジメチルアミドまたはアジド；トリエチル-、トリイソブチル-、トリnプロピル-、トリイソプロピル-、トリnブチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、AsまたはSbトリメチル-、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン；ジメチルまたはジエチルZn、CdまたはHg；(ネオペンチル) $_4Cr$ ； $Et_3Pb$  (ネオペンチル)； $Cp_2Me_2Zr$ ； $(MeNC)_2PtMe_2$ ；または $CpIr(C_2H_5)_2$ が含まれる。ここで $Cp$ はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、 $C_5-C_{12}$ アルカン液内に溶

解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、*n*ブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。他の好適な前駆原料混合物は、少なくとも1つのアルキル含有化合物から成り、これは選択的にメタンまたはエタンを追加された（但しこれらは容量で不活性液の30%以下）、基本的にC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アルカン液から成る液体内に乳化または浮遊されるトリメチルまたはトリエチルなどを含む。

【0042】アルケニル含有化合物のための前駆原料混合物：アルケニル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $MR_1xR_2yA_z$  . . . . .  
ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはBi、As、Cr、Zr、Cu、Co、In、Ir、Fe、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Os、Ru、TlまたはWである。また、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルケニル、C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>シクロアルケニル、またはC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アリールであり、R<sup>2</sup>は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0043】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アルカンから構成される。

【0044】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安定なアルケニル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルケニル配位子が混合物に追加されてもよい。アルケニル含有化合物の不安定なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0045】少なくとも1つのアルケニル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物は、ビスCp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、MgまたはCr；ビスエチルベンゼン-、ビスベンゼン-Co、MoまたはCr；トリフェニル-Bi、SbまたはAs；トリビニルボロン；トリスCp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLu；テトラCpTh、Pa、V、Nb、PuまたはAm；トリスアリルイリジウム；CpCr(CO)<sub>2</sub>；Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>；CpCuPEt<sub>3</sub>；CpIn；CpIr（シクロオクタジエン）；CpPd（アリル）；CpGaMe<sub>2</sub>；CpGaEt<sub>2</sub>；（シクロヘキサジエン）FeCO<sub>3</sub>；（シクロオクタテトラエン）FeCO<sub>3</sub>；エチルフェロセン；CpMn(CO)<sub>3</sub>；（シクロヘプタトリエン）Mo(CO)<sub>3</sub>；NdCp<sub>3</sub>；SmCp<sub>3</sub>；ScCp<sub>3</sub>；TbCp<sub>3</sub>；TlCp；Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>；（メチレン）W(CO)<sub>3</sub>；CpRe(CO)<sub>3</sub>；CpRh(CO)<sub>2</sub>；Ir（アリル）<sub>3</sub>；Pt（アリル）<sub>2</sub>；CpIr（シクロオクタネジオン）；[Ir(OMe)（シクロオクタネジオン）]<sub>2</sub>；及びRu（シクロオクタネジオン）（アリル）<sub>2</sub>を含むグループから選択され、ここでCpはシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジニルであり、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、*n*ブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0046】カルボニル含有化合物のための前駆原料混合物：カルボニル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $MR_1R_2A_z$

ここでMはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、O

s, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはRu, Fe, Co, Os, Cr, Mn, Mo, Ni, Re, Rh, W, PtまたはIrである。また、R<sup>1</sup>はカルボニルであり、R<sup>2</sup>は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

#### 【0047】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アルカンから構成される。

#### 【0048】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安定なカルボニル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の非カルボニル配位子が混合物に追加されてもよい。カルボニル含有化合物の不安定なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0049】少なくとも1つのカルボニル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、Ru<sub>3</sub>

CO<sub>12</sub>; Fe(CO)<sub>5</sub>; Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>; Ru(CO)<sub>3</sub>(1, 3-シクロヘキサジエン); Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>; Cr(CO)<sub>6</sub>; CpCo(CO)<sub>2</sub>; Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>; CpMn(CO)<sub>3</sub>; (シクロヘプタトリエン) Mo(CO)<sub>3</sub>; Mo(CO)<sub>6</sub>; Ni(CO)<sub>4</sub>; Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>; CpRe(CO)<sub>3</sub>; CpRh(CO)<sub>2</sub>; Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>; W(CO)<sub>6</sub>; CpV(CO)<sub>4</sub>; CF<sub>3</sub>Co(CO)<sub>4</sub>; Pt(CO)<sub>2</sub>(シクロオクタネジオン); Ir(CO)<sub>2</sub>(シクロオクタネジオン); (CO)<sub>4</sub>Fe[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; (CO)<sub>4</sub>Fe[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]及びCoNO(CO)<sub>3</sub>が含まれる。ここでCpはシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0050】アルコキシ含有化合物のための前駆原料混合物: アルコキシ含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

#### i) MR<sup>1</sup><sub>x</sub>R<sup>2</sup><sub>y</sub>A<sub>z</sub>

ここで、MはLi, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはB, Al, Ga, In, As, Sb, Si, Ge, Ti, ZrまたはHfである。また、R<sup>1</sup>はアルコキシまたはシロキシであり、R<sup>2</sup>は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

#### 【0051】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、



エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカンから構成される。

【0052】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なアルコキシ含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルコキシド配位子が混合物に追加されてもよい。アルコキシ含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0053】少なくとも1つのアルコキシ含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、ブトキシ、 $OCH(CF_3)_2$ 、 $OCMe_2(CF_3)$ 、 $OCMe(CF_3)_2$ 、 $OSi(CH_3)_3$ 、 $OC(CH_3)_3$ 、 $OC(SiMe_3)_3$ 、または $OC(CF_3)_3Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Fr$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Au$ 、 $Hg$ または $Tl$ ；テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、テトラ第3ブトキシ、テトライソプロトキシ、テトラブトキシ、テトラ $OCH(CF_3)_2$ 、テトラ $OCMe_2(CF_3)$ 、テトラ $OCMe(CF_3)_2$ 、テトラ $OC(CH_3)_3$ 、テトラ $OC(SiMe_3)_3$ 、テトラ $OC(CF_3)_3$ またはテトラ $OSi(CH_3)_3Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ ； $VO$ (イソプロポキシ) $_3$ 、トリイソプロポキシ、トリ第2ブトキシ、トリ $n$ ブトキシ、トリイソプロトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリ $OCH(CF_3)_2$ 、トリ $OCMe_2(CF_3)$ 、トリ $OCMe(CF_3)_2$ 、トリ $OC(CH_3)_3$ 、トリ $OC(SiMe_3)_3$ 、トリ $OC(CF_3)_3$ 、またはトリ $OSi(CH_3)_3$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $P$ 、 $As$ または $Sb$ ； $Et_3Pb$ (イソプロポキシド)または(第3ブトキシ) $CuPMe_3$ が含まれ、これらが $C_5-C_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0054】アミノ含有化合物のための前駆原料混合物：アミノ含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $MR^1, R^2, A_z$

ここで $M$ は $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Fr$ 、 $Be$ 、

$Mg$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Mn$ 、 $Re$ 、 $Fe$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Co$ 、 $Rh$ 、 $Ir$ 、 $Ni$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Au$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Hg$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Tl$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $As$ 、 $P$ 、 $Sb$ 及び $Bi$ を含むグループから選択される元素であり、好適には $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $As$ 、 $Sb$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Pd$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Hg$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ である。また、 $R^1$ はアミノであり、 $R^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。 $A$ はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、複素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素 $M$ の原子価である。

【0055】ii) 不活性液

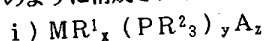
不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカンから構成される。

【0056】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なアミノ含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアミノ配位子が混合物に追加されてもよい。アミノ含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0057】少なくとも1つのアミノ含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb；ジエチルアミノジエチルアルシン；ジエチルアミノアルシン二塩化物；ビスジメチルアミノアルシン塩化物； $\text{Me}_2\text{Zn}$ (トリエチルアミン) $_2$ ；ジエチルアミノジメチルスタンナン；トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン；トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ；トリス(ジメチルアミノ)アルシン；トリス(ジメチルアミノ)スチビン；トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド；ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム； $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ；Li、NaまたはKN(SiMe $_3$ )；ペンタジメチルアミノタンタル；ジエチルアミノジメチルスズ；ヘキサジメチルアミノジタングステン、またはトリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタンが含まれ、これらが追加のアミンと共に、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0058】リン化合物含有化合物のための前駆原料混合物：リン化合物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはCu、Ni、Pt、Ir、CrまたはMoである。また、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ヒリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0059】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコー

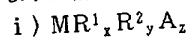
ル、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ アルカンから構成される。

【0060】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安定なリン化合物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のリン化合物配位子が混合物に追加されてもよい。リン化合物含有化合物の不安定なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ヒリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0061】好適な前駆原料混合物は、 $\text{CpCu}(\text{PEt}_3)_2$ 、 $\text{CpCu}$ (トリフェニルホスフィン)、(第3ブトキシ) $\text{CuPMe}_3$ 、 $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 、 $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ 、 $(\text{Et}_3\text{P})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ または $\text{Ir}(\text{PF}_3)_4$ から成る。ここでCpはシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルから成り、過剰なホスフィンを含む $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

【0062】硝酸塩含有化合物のための前駆原料混合物：硝酸塩含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはTi、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、VまたはCrである。また、 $\text{R}^1$ は硝酸塩であり、 $\text{R}^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸

塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0063】i i) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカンから構成される。

【0064】i i i) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的な硝酸塩含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の配位子が混合物に追加されてもよい。硝酸塩含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0065】好適な前駆原料混合物は、 $Ti(N O_3)_4$ 、 $Zr(N O_3)_4$ 、 $Hf(N O_3)_4$ 、 $Si(CH_3)_3(N O_3)$ 、 $RuNO(N O_3)_3$ 、硝酸ガリウム、 $Sn(N O_3)_4$ 、 $Co(N O_3)_3$ 、 $VO(N O_3)_3$ または $CrO_2(N O_3)_2$ から成り、これらが $C_5-C_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0066】ハロゲン化物含有化合物のための前駆原料混合物：ハロゲン化物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $MR^1_x R^2_y A_z$

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、N

b、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはTi、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、VまたはCrである。また、 $R^1$ はハロゲン化物であり、 $R^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0067】i i) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$ アルカンから構成される。

【0068】i i i) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なハロゲン化物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のハロゲン化物配位子が混合物に追加されてもよい。ハロゲン化物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0069】好適な前駆原料混合物は、 $TiCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SiCl$

4、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{CoCl}_3$ 、ジメチルー、ジエチルー、またはジイソブチルーAl、B、Ge、SiまたはAsハロゲン化物から成り、これらが $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0070】シリル含有化合物のための前駆原料混合物：シリル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $\text{MR}^1_x\text{R}^2_y\text{A}_z$

ここで、MはLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、好適にはTi、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、VまたはCrである。また、 $\text{R}^1$ はシリルであり、 $\text{R}^2$ は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。Aはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である。

【0071】ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。好適には、不活性液は基本的に、 $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ アルカンから構成される。

【0072】iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なシリル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のシリル配位子が混合物に追加されてもよい。シリル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加され

てもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ビリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0073】好適な前駆原料混合物は、 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$ 、NaまたはK； $\text{B}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ ； $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_3\text{--B}$ 、Al、GaまたはIn； $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{--Ti}$ 、ZrまたはHf； $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{--Zn}$ 、CdまたはHgから成り、これらが $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0074】以下の例は、本発明を例証するために、また本発明の幾つかの利点を実証するために提供されるものである。

【0075】例1：前駆原料混合物を使用する化学蒸着反応炉内での膜の付着

この例では、基板がCVDのための好適な反応炉内に配置され、2つの異なる前駆原料混合物を用いて、複合要素金属、酸化金属、窒化金属、またはケイ化金属Hf及びAl含有膜が付着される。

【0076】ハフニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に50gのテトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムと1gのジメチルアミンを含む。アルミニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に50gのトリメチルアミンと1gのトリメチルアミンを含む。この例では、前駆原料混合物は気化器内で気化され、蒸気がCVD反応炉内に導入される。前駆原料混合物は40℃乃至260℃で、好適には40℃乃至180℃で気化される。基板温度は約100℃乃至1200℃であり、好適には200℃乃至700℃である。金属膜を付着するために、水素、フォーミング・ガス、またはこれらの組み合わせなどの還元反応剤が導入される。好適な還元剤はフォーミング・ガスである。酸化金属膜を付着するために、酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、またはこれらの組み合わせなどの酸化剤が導入される。好適な酸化剤は酸素である。窒化金属を付着するために、アンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、またはこれらの組み合わせなどの窒化反応剤が導入される。好適な窒化反応剤はアンモニアである。ケイ化金属膜を付着するために、シラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシラザンなどのケイ化剤が、前駆体蒸気と一緒にCVD反応炉内に導入され、還元剤が前駆体蒸気と一緒にCVD反応炉内に導入される。前駆原料混合物の蒸気及び反応剤が同時に、好適には別々の吸気口を通じて導入される。

【0077】前述の本方法は、2つ以上の異なる前駆原

料混合物、または2つ以上の前駆物質を含む前駆原料混合物を用いて、化学蒸着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。本方法はまた、複合要素膜の少なくとも1つの要素が前駆原料混合物から導出されるという条件の下で、化学蒸着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。膜の他の要素は、従来のバブラ技術、または本発明に含まれない前駆原料を用いて付着されてもよい。前述の本方法はまた、1つの前駆物質だけを含む前駆原料混合物を用いて、化学蒸着により付着される任意の単一要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

【0078】例2：不活性液が気化されない膜成長方法  
この例では、不活性液が気化されず、CVDまたはALD反応炉から逸らされる。前駆原料混合物は前駆物質及び不活性液から成り、不活性液は前駆物質よりも高温で気化する。前駆原料混合物が気化器内に導入され、そこで前駆物質が気化される。不活性液は気化されないが、代わりに反応炉から液体の形態で逸らされる。

【0079】可能な装置構成の1つが、図30に示される。図30に示されるように、前記原料混合物はアンブルから気化器に送られる。前駆原料混合物内の前駆物質は気化器内で気化されるが、不活性液は気化されない。気化された前駆物質は反応炉内に移送される一方、気化されない不活性液は気化器から流出し、トラップ内に収集される。気化器の温度は不活性液の沸点よりも低く設定される。

【0080】好適な1方法は、90℃に設定された気化器温度の下で、ジメチルエチルアミン・アラニン及びデカン（沸点174℃）から成る前駆原料混合物を使用する。

【0081】前述の本方法は、気化器温度が前駆物質を揮発させるのに十分である一方、前駆原料混合物内の不活性液の沸点よりも低いという条件の下で、化学蒸着または原子層付着により付着される、単一要素膜または複合要素膜の成長を含むように拡張される。

【0082】例3：前駆原料混合物を用いる、原子層付着（ALD）反応炉内における金属、酸化金属、または窒化金属の付着

この実施例では、基板がALD用の好適な反応炉、例えばマイクロケミストリ社から販売されるF-200反応炉内に配置され、2つの異なる前駆原料混合物を用いて、Zr及びHfを含む複合要素金属膜、酸化金属膜、または窒化金属膜が付着される。ALDは、気化された前駆物質、反応剤、及びバージ・ガスを順次的に交互にパルス的に送り込むことにより、循環式に行われる。

【0083】ジルコニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に50gの硝酸ジルコニウムを含

む。ハフニウム含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に50gの酸化第3ブトキシ・ハフニウムを含む。この例では、前駆原料混合物が気化器内で気化され、蒸気が反応炉内に循環的に導入される。金属膜を付着するために、水素、フォーミング・ガス、またはこれらの組み合わせなどの還元反応剤が導入される。好適な還元剤はフォーミング・ガスである。酸化金属膜を付着するために、酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、またはこれらの組み合わせなどの酸化剤が導入される。好適な酸化剤は水である。窒化金属を付着するために、アンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、またはこれらの組み合わせなどの窒化反応剤が導入される。好適な窒化反応剤はアンモニアである。

【0084】前駆原料混合物は40℃乃至260℃で、好適には40℃乃至180℃で気化される。基板温度は約100℃乃至約1200℃であり、好適には150℃乃至500℃である。前駆物質、反応剤、及び不活性バージ・ガス（N<sub>2</sub>、Arまたは他の不活性ガス）が、反応炉内に次の順序でパルスの送られる。

- 1) Hf含有前駆原料混合物の蒸気
- 2) 不活性バージ・ガス
- 3) 反応剤
- 4) 不活性バージ・ガス
- 5) Zr含有前駆原料混合物の蒸気
- 6) 不活性バージ・ガス
- 7) 反応剤
- 8) 不活性バージ・ガス

【0085】前駆物質及び反応剤パルス（それぞれ前記ステップ1、5及びステップ3、7）は、0.1秒乃至1秒、好適には0.5秒間持続する。不活性ガス・バージ・パルス（ステップ2、4、6、8）は、0.2秒乃至5秒、好適には2秒間持続する。ステップ1乃至8の完了が1サイクルに相当し、1サイクルの完了により、ZrHf含有膜の約0.4乃至2単層、すなわち約0.1nmが付着される。この例では、付着されるZrHf含有膜の好適な厚さは、50nmであるので、500サイクルの前述のガス交換が行われる。

【0086】前述の本方法は、2つ以上の異なる前駆原料混合物、または2つ以上の前駆物質を含む前駆原料混合物を用いて、原子層付着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。本方法はまた、複合要素膜の少なくとも1つの要素が前駆原料混合物から導出されるという条件の下で、原子層付着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。膜の他の要素は、従来のバブラ技術、または本発明に含まれない前駆原料を用いて付着されてもよい。前述の本方法はまた、1つの前駆物質だけを含む前駆原料混合物を用いて、原子層付着により付着される任意の単一要素金

属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。代替実施例では、例2で前述したように、不活性液が気化されず、ALD反応炉から逸らされる。

【0087】例4：前駆原料混合物を用いる原子層付着反応炉内でのケイ化金属膜の付着

この例では、基板がALD用の好適な反応炉、例えばマイクロケミストリ社から販売されるF-200反応炉内に配置され、ケイ化コバルト膜が付着される。ALDは、気化された前駆物質、反応剤、及びパージ・ガスを順次的に交互にパルス的に送り込むことにより、循環式に行われる。この例では、シランがケイ化剤として、また水素が反応剤として使用される。

【0088】コバルト含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に50gの $\text{C}_6\text{O}_2(\text{CO})_8$ を含む。この例では、前駆原料混合物が気化器内で気化され、蒸気が反応炉内に循環的に導入される。

【0089】前駆原料混合物は40℃乃至260℃で、好適には40℃乃至180℃で気化される。基板温度は約100℃乃至約1200℃であり、好適には200℃乃至800℃である。前駆物質、反応剤、及び不活性パージ・ガス( $\text{N}_2$ 、Arまたは他の不活性ガス)が、反応炉内に次の順序でパルス的に送られる。

- 1)  $\text{C}_6\text{O}_2$ 含有前駆原料混合物の蒸気
- 2) 不活性パージ・ガス
- 3) 水素
- 4) 不活性パージ・ガス
- 5) シラン
- 6) 不活性パージ・ガス
- 7) 水素
- 8) 不活性パージ・ガス

【0090】前駆物質及び反応剤パルス(それぞれ前記ステップ1、5及びステップ3、7)は、0.1秒乃至1秒、好適には0.5秒間持続する。不活性ガス・パージ・パルス(ステップ2、4、6、8)は、0.2秒乃至5秒、好適には2秒間持続する。ステップ1乃至8の完了が1サイクルに相当し、1サイクルの完了により、ケイ化コバルトの約0.4乃至2単層、すなわち約0.1nmが付着される。この例では、付着されるケイ化コバルト膜の好適な厚さは、500nmであるので、5000サイクルの前述のガス交換が行われる。

【0091】前述の本方法は、原子層付着により付着される $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{HfSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{Pd}_2\text{Si}$ 、 $\text{PtSi}$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{ZrSi}_2$ などの任意のケイ化金属膜、及び任意の複合要素ケイ化金属の成長を含むように拡張され、原子層付着は、少なくとも1つの前駆原料混合物、水素または他の還元剤、及びシランまたは他のケイ化剤を順繰りに使用する。ケイ化剤にはシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシリルアザンなどが含まれる。別の実

施例では、ケイ化剤が前駆原料混合物内に導入される。

【0092】例5：銅の付着

この例では、本方法が銅を付着するために使用される。銅含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に100gの(シクロペンタジエニル) $\text{Cu}(\text{PEt}_3)_2$ 、及び1gの $\text{PEt}_3$ を含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60℃で気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、水素などの還元剤が存在し、そこで100℃乃至300℃に、好適には120℃乃至250℃に過熱された基板上に銅膜が付着される。

【0093】例6：タングステンの付着

この例では、本方法がタングステンを付着するために使用される。前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gのヘキサカルボニル・タングステンを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80℃で気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、水素などの還元剤が存在し、そこで200℃乃至700℃に、好適には600℃に過熱された基板上にタングステン膜が付着される。

【0094】例7：窒化タンタルの付着

この例では、本方法が窒化タンタルを付着するために使用される。タンタル含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に100gのペンタジメチルアミノタンタル、及び1gのジメチルアミノを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60℃で気化されて蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、アンモニアなどの窒化剤が存在し、そこで200℃乃至700℃に、好適には500℃に過熱された基板上に窒化タンタル膜が付着される。

【0095】例8：窒化インジウムの付着

この例では、本方法が窒化インジウムを付着するために使用される。インジウム含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に100gのトリメチルインジウム、及び1gのジメチルエチルアミンを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60℃で気化されて蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、アンモニアなどの窒化剤が存在し、そこで100℃乃至700℃に、好適には300℃に過熱された基板上に窒化インジウム膜が付着される。

【0096】例9：ケイ酸ジルコニウムの付着

この例では、本方法がケイ酸ジルコニウムを付着するために使用される。前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gの酸化第3ブトキシ・ジルコニウムを含む。第2の前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gのテトラエトキシシランを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80℃で気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。反応炉内には、酸素などの酸化剤が存在し、そこで200℃乃至700℃に、好適には500℃に過熱された基板上にケイ

酸ジルコニウム膜が付着される。

【0097】例10：トランジスタの $Al_2O_3$ ゲート誘電体の形成

この例では、図1に示されるように、本方法がPFET及びNFETのゲート誘電体層15を形成する $Al_2O_3$ を付着するために使用される。パターン化構造を含むシリコン・ウエハ基板が使用される。基板の選択領域が、トランジスタのサイト間に配置される浅トレンチ分離(STI)酸化物を含み、他の領域がフィールド酸化物を含み、裸Siの選択領域がトランジスタが配置される領域内において露出される。次に、基板が好適なモジュール式クラスター・ツール内に配置され、真空を破壊することなく、裸Siの表面が処理されて原位置に $SiO_2$ ・ $N_y$ 層が形成され、その後、本発明のCVDプロセスにより、 $Al_2O_3$ 層が1nm乃至100nmの厚さに付着される。次に、ウエハがモジュール式クラスター・ツールの第2のモジュールに移送され、そこで真空を破壊することなく、ゲート電極が $Al_2O_3$ 上に付着される。

【0098】本方法による $Al_2O_3$ の付着のために、前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に103gのジメチルエチルアミン・アラン及び10gのジメチルエチルアミンを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80℃で気化されて、蒸気がクラスター・ツールの化学蒸着モジュールに移送される。モジュール内には、酸素、オゾン、 $N_2O$ 、水、またはこれらの混合物などの酸化剤が存在し、そこで $Al_2O_3$ 膜が200℃で付着される。

【0099】例11：トランジスタの $ZrO_2$ ゲート誘電体の形成

この例では、図1に示されるように、本方法がPFET及びNFETのゲート誘電体層15を形成する $ZrO_2$ を付着するために使用される。パターン化構造を含むシリコン・ウエハ基板が使用される。基板の選択領域が、トランジスタのサイト間に配置される浅トレンチ分離(STI)酸化物を含み、他の領域がフィールド酸化物を含み、裸Siの選択領域がトランジスタが配置される領域内において露出される。次に、基板が好適なモジュール式クラスター・ツール内に配置され、真空を破壊することなく、裸Siの表面が処理されて、原位置に $SiO_2$ ・ $N_y$ 層が形成され、その後、本発明のCVDプロセスにより $ZrO_2$ 層が1nm乃至100nmの厚さに付着される。次に、ウエハがモジュール式クラスター・ツールの第2のモジュールに移送され、そこで真空を破壊することなく、ゲート電極が $ZrO_2$ 上に付着される。

【0100】本方法による $ZrO_2$ の付着のために、前駆原料混合物は、1リットルのヘキサン内に100gの酸化第3ブトキシ・ジルコニウムを含む。前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで80℃で気化されて、蒸気がクラスター・ツールの化学蒸着モジュールに移送される。モジュール内には、酸素、オゾン、 $N_2O$ 、水、ま

たはこれらの混合物などの酸化剤が存在し、そこで $ZrO_2$ 膜が400℃で付着される。

【0101】例12：トランジスタのゲート誘電体の形成

この例では、本方法がトランジスタのゲート誘電体を付着するために使用される。図4に示されるように、トランジスタ素子は導電性領域51上に形成され、ゲート誘電体53上に形成されるゲート電極52と、ゲート電極52の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域54とを含む。ゲート誘電体53は、本方法により付着され、異なる材料のドーブまたは非ドーブ混合物、層、またはこれらの組み合わせから構成される。ゲート誘電体53の任意の上層57は、ドーバント拡散障壁として作用し、ゲート電極52の付着の間に、構造を安定化させる。ゲート誘電体53の任意の下層55は、電子障壁層として、または下側のシリコンの酸化を防止する層として作用するか、両方の役割を果たす。ゲート誘電体53の中間層56は、高いKを有する誘電体層である。

【0102】好適な下層55は、 $SiO_2$ 、 $SiO_2$ ・ $N_y$ 、 $Si_3N_4$ などの誘電材料から成り、シリコン基板の酸化または窒化により用意されるか、別々に付着される。他の好適な下層材料には、酸化金属や金属ケイ酸塩が含まれる。高いKを有する中間誘電体層56は、次のような誘電材料、すなわち、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、イットリウム、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、これらのドーブまたは非ドーブ混合物、層または組み合わせから構成される。中間層56は、異なる材料の幾つかの層から構成されてもよく、例えば、酸化アルミニウムの層間に挟まれた酸化ハフニウムの層であったり、酸化ジルコニウムと酸化ハフニウムの混合物などの比較的同質の混合物から成る層である。任意の上層57は、中間層の酸化または窒化表面であったり、 $SiO_2$ 、 $SiO_2$ ・ $N_y$ 、 $Si_3N_4$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、アルミノケイ酸塩、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ランタン、或いはこれらのドーブまたは非ドーブ混合物、層または組み合わせなどの、誘電材料が付着されたものである。好適なゲート誘電体は、 $SiO_2$ ・ $N_y$ の下層と、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ または $HfO_2$ の中間層と、窒化酸化金属の上部障壁層とから構成される。ゲート誘電体53内の少なくとも1つの構成要素が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVDまたはALD反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により、付着される。

【0103】図6乃至図13は、本方法によるトランジスタの好適な形成を示す断面図である。ゲート誘電体5

3の形成が、アプライド・マテリアルズ社により製造されるクラスター・ツール内で原位置で行われる。図6において、清浄表面を有する(自然の $\text{SiO}_2$ が存在しない)シリコン基板50が出発点となる。図7では、シリコン基板50が酸化及び窒化されて、 $\text{SiO}_2\text{N}_x$ 層が下層55として形成される。図8では、酸化ジルコニウムの中層56が本方法により形成される。これは酸化第7トボキシ・ジルコニウム及びヘキサンの前駆原料混合物を利用し、前駆原料混合物を80℃で気化し、次に、酸素、オゾン、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ またはこれらの混合物などの酸化剤が存在する化学蒸着反応炉内において、 $\text{ZrO}_2$ 膜を $\text{SiO}_2\text{N}_x$ 層上に400℃で付着する。図9では、上層57が $\text{ZrO}_2$ 表面のプラズマ窒化物形成により形成される。図10では、ポリシリコンがゲート電極52として付着される。図11乃至図13では、ゲートが形成され、拡張打込みが行われ、スペーサ58が形成され、ソース/ドレイン打込みが行われて、完全な素子が形成される。続くコンタクト形成のステップなどは省略されている。

#### 【0104】例13：金属ゲートを用いるトランジスタの形成

この例では、本方法が金属ゲートを用いるトランジスタを形成するために使用される。図1に示されるように、CMOS集積回路は、単一基板上に形成されるn型電界効果トランジスタ(NFET)及びp型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む。NFET素子11は、基板10のp型導電性領域13上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極14と、ゲート電極14の横方向の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域16とを含む。同様に、PFET素子17が基板10のn型導電性領域18上に形成され、ゲート誘電体15上に形成されるゲート電極19と、ゲート電極19の両側の側壁に沿って形成される1対のp型導電性ソース/ドレイン領域20とを含む。NFET及びPFET素子は、浅トレンチ分離21及びスペーサ22により分離される。この例では、ゲート電極14または19が、適切な仕事関数を有するバルク金属または合金から成る。NFET素子11のゲート電極14として適切な金属には、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr及びこれらの合金などが含まれる。NFETに好適な少なくとも1つの金属が、W、Mo、Cr及びCuと合金化され、ゲート電極14を形成してもよい。PFET素子17のゲート電極19として適切な金属には、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re及びRhなどが含まれる。PFETに好適な少なくとも1つの金属が、W、Mo、Cr及びCuと合金化され、ゲート電極19を形成してもよい。この実施例では、NFETまたはPFET要素、すなわちゲート電極14、ゲート電極19、及びゲート誘電体15の少なくとも1つが、本方法により付着される。ゲート誘電

体15は、例2で述べたように、本方法により付着され得る。

#### 【0105】例14：トランジスタの形成

この例では、本方法が金属ゲートを用いるトランジスタを形成するために使用される。図14は、NFET及びPFETを含む一般的な素子構造を示す。この実施例では、NFET及びPFETが単一のp型導電基板60上に形成される。NFET素子61は、基板60のp型導電性領域上に形成され、ゲート誘電体64上に形成されるゲート電極62と、ゲート電極62の横方向の両側に形成される1対のn型ソース/ドレイン領域65とを含む。同様に、PFET素子71が基板60のn型ウェル72上に形成されて、浅トレンチ分離73により分離され、ゲート誘電体64上に形成されるゲート電極74と、ゲート電極74の両側の側壁に沿って形成される1対のp型導電性ソース/ドレイン領域76とを含む。

【0106】図15乃至図24は、標準的CMOSフローの可能な形成シーケンスの1例を示す部分断面図である。図15では、浅トレンチ分離(STI)73及びnウェル72を有するシリコン基板60が、p型導電基板の一部に形成される。図16では、ゲート誘電体64及びマスキング層(例えば $\text{Si}_3\text{N}_4$ )77が、基板上に形成される。ゲート誘電体64は、例12で述べたように、本方法により付着され得る。図17では、マスキング層77内において、NFETゲートに相当する部分に開口が形成される。図18では、NFETゲート電極62が形成される。NFETゲート電極62として好適な材料には、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、V、Re、Pt、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Y、Zr、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層が含まれる。NFETゲート電極62が本方法により付着されるもよい。図19では、化学機械研磨(CMP)ステップが実行され、表面が平坦化される。図20乃至図22では、図17乃至図19で示されたステップが、PFET素子の形成のために繰り返される。図20では、マスキング層77内において、PFETゲートに相当する部分に開口が形成される。図21では、PFETゲート電極74が形成される。PFETのゲート電極74として好適な材料には、ポリシリコン、Ni、W、Mo、Ti、Cr、Te、Cu、Pd、Pt、Be、Au、Ir、Te、Rh、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層が含まれる。PFETゲート電極74が本方法により付着されるもよい。図22では、化学機械研磨(CMP)ステップが実行され、表面が平坦化される。図23では、NFET及びPFETのそれぞれに対して、拡張打込みが障壁を通じて行われる。図24では、スペーサ形成プロセスの後に、NFET及びPFETのそれぞれに対してソース/ドレイン打込みが障壁を通じて実行され、素子形成が完了する。この実施例で



は、ゲート電極及びゲート誘電体などの、少なくとも1つ以上の層または層の構成要素が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVDまたはALD反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により付着される。

#### 【0107】例15：積層コンデンサの形成

この例では、本方法により付着される少なくとも1構成要素を組み込む、集積回路コンデンサが形成される。図2に示されるように、典型的なコンデンサが基板30上に、バリア32と一緒に形成され、プラグ31によりトランジスタに接続される。コンデンサは、底部電極33、(強誘電性または非強誘電性の)誘電体34、及び頂部電極35を含む。この実施例では、プラグ31、バリア32、底部電極33、誘電体34、及び頂部電極35を含む少なくとも1つのコンデンサ要素が、本方法により付着される。

【0108】図25乃至図29は、コンデンサの可能な形成シーケンスの1例を示す部分断面図である。図25では、トレンチを有する基板30が形成される。基板30はシリコン含有半導体基板、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、またはGaAs基板、及び他の類似の基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、及びこれらの混合、組み合わせ及び多層などである。図26では、プラグ材料31及び任意のバリア32が形成される。プラグ材料は、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cuなどの従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。任意の導電バリア32は、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO<sub>2</sub>、SiC、TiPt、TiNPt、TiAlN-Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、RuPt、RuO<sub>2</sub>、WSi、Ti、TiSi、これらのドーパまたは非ドーパのポリシリコン、或いはAl、Pd、Ir、IrO<sub>2</sub>、Os、OsO<sub>2</sub>、MoSi、TiSi、ReO<sub>2</sub>、これらの混合物または多層などの、従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。図27では、底部電極33が形成される。底部電極33は、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの、導電材料から構成される。図28では、誘電体34が形成される。誘電体34は、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>や、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層などの任意の絶縁材料から構成される。或いは、誘電体33が、化学式ABO<sub>3</sub>を有するペロブスカイト型の酸化物などの、複合要素金属酸化物から構成されてもよい。ここでBは、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを

含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aは約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンである。こうした複合要素金属酸化物には、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸塩、ハフネート(hafnate)、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、及びチタン酸ジルコニウム鉛や、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウムなどのケイ酸塩、更に希土類がドーパされたケイ酸塩などが含まれる。図29では、頂部電極35が形成される。頂部電極35は、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、またはこれらの多層などの導電材料から構成される。頂部電極及び底部電極は類似であっても、そうでなくてもよい。この実施例では、プラグ、バリア、底部電極、誘電体、及び頂部電極を含む少なくとも1つ以上の層が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVDまたはALD反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により、付着される。

#### 【0109】例16：トレンチ・コンデンサの形成

この例では、本方法により付着される少なくとも1つの構成要素を組み込む、集積回路トレンチ・コンデンサが形成される。基板30上にトレンチ・コンデンサを形成する1例が、図31に示される。コンデンサの凹みが基板30内に形成され、これがプラグ31を介して下側の回路に接続される。回路は誘電体絶縁層(分離誘電体)83により覆われる。基板は、シリコン含有半導体基板、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、または他の類似の基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、及びこれらの混合、組み合わせ及び多層などである。誘電体絶縁層(分離誘電体)83は、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ケイ酸リン・ガラス、或いはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属酸化物がドーパされた、または非ドーパの混合物、またはこれらの多層などの、任意の絶縁材料から選択される。プラグ及びコンデンサの凹み上には、任意の導電バリア層32、底部電極層33、誘電体層34、頂部電極層35、及び任意の誘電体緩衝層36が順々に付着される。プラグ材料は、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cuなどの従来の材料から構成され、本方法を用いて付着され得る。任意の導電バリア層32は、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO<sub>2</sub>、SiC、TiPt、TiNPt、TiAlN-Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、RuPt、RuO<sub>2</sub>、WSi、Ti、TiSi、これらのドーパまたは非ドーパ・ポリシリコン、或いはAl、Pd、Ir、Ir

$O_x$ 、 $Os$ 、 $OsO_x$ 、 $MoSi$ 、 $TiSi$ 、 $ReO_2$ 、これらの混合物または多層などの従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。底部電極33は、 $Ni$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Au$ 、 $Ru$ 、 $Ir$ 、 $Rh$ 、 $IrO_x$ 、 $RuO_x$ 、 $TaN$ 、 $TaSiN$ 、 $Ta$ 、 $SrRuO_3$ 、 $LaSrCoO_3$ 、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。誘電体34は任意の絶縁材料から成り、それらには $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $Si_3N_4$ や、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層などが含まれる。或いは、誘電体33が、化学式 $ABO_3$ を有するペロブスカイト型の酸化物などの複合要素金属酸化物から構成されてもよい。ここでBは、 $Al$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Cu$ を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aは約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンである。こうした複合要素金属酸化物には、バリウム・チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸塩、ハフネート、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛や、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウムなどのケイ酸塩、更に希土類がドーパされたケイ酸塩などが含まれる。頂部電極35は、ポリシリコン、 $Ni$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Au$ 、 $Ru$ 、 $Ir$ 、 $Rh$ 、 $IrO_x$ 、 $RuO_x$ 、 $TaN$ 、 $TaSiN$ 、 $Ta$ 、 $SrRuO_3$ 、 $LaSrCoO_3$ 、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。頂部電極及び底部電極は類似であっても、そうでなくてもよい。任意の誘電体緩衝層36は、 $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $Si_3N_4$ 、 $TiON$ 、 $AlN$ 、 $SiN$ 及び $TiN$ や、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層、或いは複合要素金属酸化物などの任意の絶縁材料から構成される。順次付着される層が平坦化され、コンデンサの凹み内にトレンチ・コンデンサが形成される。次に、絶縁不動態層37及び層間誘電体層38が付着され、コンデンサ凹み内のトレンチ・コンデンサ上にバリア構造が形成される。絶縁不動態層37は、 $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $Si_3N_4$ 、 $TiON$ 、 $AlN$ 、 $SiN$ 及び $TiN$ や、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層、或いは複合要素金属酸化物などの任意の絶縁材料から構成される。層間誘電体38は、 $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $Si_3N_4$ 、ケイ酸リン・ガラスや、 $Al_2O_3$ などの金属酸化物のドーパまたは非ドーパ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。バイアがバリア構造内に形成される。拡散障壁層81及び金属化層82が、バリア構造及びバイア上に付着される。

拡散障壁層81は、 $WN$ 、 $TiN$ または $TaN$ などである。金属化層82は、 $Al$ 、 $W$ 、 $Mo$ 、 $Ti$ 、 $Cr$ または $Cu$ 、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの任意の導電材料から選択される。この実施例では、導電バリア材料、底部電極、誘電体、頂部電極、絶縁不動態層、層間誘電体、拡散障壁層、分離誘電体、及び金属化層を含む、トレンチ・コンデンサ構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

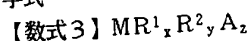
#### 【0110】例17：配線構造の形成

この例では、本方法により付着される少なくとも1構成要素を組み込む、集積回路配線構造が形成される。図3に示されるように、誘電体層43内にトレンチ41及びバイアを42をエッチングすることにより、典型的な配線構造が形成される。誘電体層43は、 $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $Si_3N_4$ 、ケイ酸リン・ガラスや、 $Al_2O_3$ などの金属酸化物のドーパまたは非ドーパ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。金属化層はダマシオンまたは2重ダマシオン・プロセスにより、またはリソグラフィ及びエッチングにより、パターン化される。誘電体層43の下側には、金属薄膜配線44及び誘電体層45が存在し、前者は $Al$ 、 $W$ 、 $Mo$ 、 $Ti$ 、 $Cr$ または $Cu$ 合金、混合物またはこれらの多層などの任意の導電材料から選択され、後者は $SiO_2$ 、 $SiO_xN_y$ 、 $Si_3N_4$ 、ケイ酸リン・ガラスや、 $Al_2O_3$ などの金属酸化物のドーパまたは非ドーパ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。図4では、トレンチ及びバイアが、バリア材料及び配線金属により充填される。ここでバリア材料は、 $WN$ 、 $TiN$ または $TaN$ などであり、配線金属は、 $Al$ 、 $W$ 、 $Mo$ 、 $Ti$ または $Cu$ 、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの任意の導電材料から選択される。この実施例では、誘電体層、金属薄膜配線、バリア材料、及び配線金属を含む配線構造構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

【0111】本発明は特に、好適な実施例に関連して述べられてきたが、当業者であれば、本発明の趣旨及び範囲から逸れることなく、その形態及び詳細において、前述の変更及び他の変更が可能であることが理解できよう。従って、本発明は前述の正確な形態及び詳細に限定されるものではない。

【0112】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0113】(1) 不活性液内に溶解、乳化または浮遊される少なくとも1つの前駆化合物を含む、前駆原料混合物であって、前記少なくとも1つの前駆化合物が、化学式



を有し、ここでMが $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ 、 $F$ 、 $r$ 、 $Be$ 、 $Mg$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $V$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Cr$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Mn$ 、 $Re$ 、 $Fe$ 、

Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、 $R^1$  及び  $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン及び水を含むグループから選択される、任意の配位的に結合または会合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $x+y$ =元素Mの原子価であり、 $z \geq 0$ である前駆原料混合物。

(2) 前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、またはこれらの混合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(3) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb または Bi であり、 $R^1$  が水素化物であり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(4) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, N

i, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  が  $C_1-C_8$  アルキル、または  $C_4-C_{12}$  シクロアルキルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(5) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  が  $C_2-C_8$  アルケニル、 $C_4-C_{12}$  シクロアルケニル、または  $C_5-C_{18}$  アリールであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(6) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  がカルボニルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル (nitryl)、硝酸塩、ニトリル (nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミ

ン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(7) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がアルコキシまたはシロキシであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(8) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がアミドであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(9) 前記前駆化合物が化学式、

【数式4】 $MR^1_x(PR^2_3)_yA_z$

を有し、ここでMがTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgまたはAuであり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アル

ケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び $z \geq 0$ であり、 $x+y$ =元素Mの原子価である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(10) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>が硝酸塩であり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ビリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(11) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がハロゲン化物であり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホ

ン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(12) MがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、SbまたはBiであり、R<sup>1</sup>がシリルであり、R<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(13) MがPtであり、前記化合物が(シクロペンタジエニル)Pt(アルキル)<sub>3</sub>でないという条件の下で、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(14) 前記不活性液が前記少なくとも1つの前駆化合物よりも高い温度で気化する、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(15) 前記不活性液がC<sub>5-12</sub>アルカンである、前記(2)記載の前駆原料混合物。

(16) 前記不活性液が容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含む、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(17) 前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(16)記載の前駆原料混合物。

(18) 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン及びPF<sub>3</sub>を含むグループから選択される、前記(16)記載の前駆原料混合物。

(19) 前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物から選択される2つ以上の構成要素と、容量で前記不活性液の30%以下の添加剤とから成り、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(20) 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジ

エン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び $\text{PF}_3$ を含むグループから選択される、前記(19)記載の前駆原料混合物。

(21) 前記不活性液が $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ アルカンから成り、容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含み、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(22) 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び $\text{PF}_3$ を含むグループから選択される、前記(21)記載の前駆原料混合物。

(23) 前記少なくとも1つの前駆化合物が、ジメチルー、ジエチルー、またはジイソブチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物； $\text{Me}_2\text{AlH}$  ( $\text{NEtMe}_2$ )；第3ブチルアルシン； $(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$ ； $(\text{EtMe}_2\text{N})\text{AlH}_3$ ； $(\text{Et}_3\text{N})\text{AlH}_3$ ； $\text{CpWH}_2$ ； $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ ；トリメチルー、トリエチルー、トリイソブチルー、トリnプロピルー、トリイソプロピルー、トリnブチルー、トリネオペンチルー、またはエチルジメチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSb；テトラメチルー、テトラエチルー、テトラフェニルー、またはテトラnブチルー-Si、Ti、Zr、Hf、Ge、SnまたはPb；ジメチルー、ジエチルー、またはジイソブチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSb水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド；トリエチルー、トリイソブチルー、トリnプロピルー、トリイソプロピルー、トリnブチルー、またはエチルジメチルー-B、Al、Ga、In、AsまたはSbトリメチル

アミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン；ジメチルーまたはジエチルー-Zn、CdまたはHg；(ネオペンチル) $_4\text{Cr}$ ； $\text{Et}_3\text{Pb}$  (ネオペンチル)； $\text{Cp}_2\text{Me}_2\text{Zr}$ ； $(\text{MeNC})_2\text{PtMe}_2$ ； $\text{CpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ；ビス $\text{Cp-Co}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Mg}$ または $\text{Cr}$ ；ビスエチルベンゼン；ビスベンゼン- $\text{Co}$ 、 $\text{Mo}$ または $\text{Cr}$ ；トリフェニルー-Bi、SbまたはAs；トリビニルボロン；トリス $\text{Cp-Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ または $\text{Lu}$ ；テトラ $\text{Cp-Y}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ または $\text{Lu}$ ；テトラ $\text{Cp-Th}$ 、 $\text{Pa}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{Np}$ 、 $\text{Pu}$ または $\text{Am}$ トリスアリルイリジウム； $\text{CpCr}(\text{CO})_2$ ； $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ ； $\text{CpCuPEt}_3$ ； $\text{CpIn}$ ； $\text{CpIr}$  (シクロオクタジエン)； $\text{CpPd}$  (アリル)； $\text{CpGaMe}_2$ ； $\text{CpGaEt}_2$ ；(シクロヘキサジエン) $\text{FeCO}_3$ ；(シクロオクタテトラエン) $\text{FeCO}_3$ ；エチルフェロセン； $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ；(シクロヘプタトリエン) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ； $\text{TiCp}$ ； $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ ；(メシチレン) $\text{W}(\text{CO})_3$ ； $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ ； $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ ； $\text{Ir}$  (アリル) $_3$ ； $\text{Pt}$  (アリル) $_2$ ； $\text{CpIr}$  (シクロオクタネジオン)； $[\text{Ir}(\text{OMe}) (\text{シクロオクタネジオン})]_2$ ； $\text{Ru}$  (シクロオクタネジオン) (アリル) $_2$ ； $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$ ； $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ； $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ； $\text{Ru}(\text{CO})_3$  (1, 3-シクロヘキサジエン)； $\text{Os}_3\text{CO}_{12}$ ； $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ； $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ； $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ； $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ；(シクロヘプタトリエン) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ； $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ； $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ； $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ； $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ ； $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ ； $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ； $\text{W}(\text{CO})_6$ ； $\text{CpV}(\text{CO})_4$ ； $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ ； $\text{Pt}(\text{CO})_2$  (シクロオクタネジオン)； $\text{Ir}(\text{CO})_2$  (シクロオクタネジオン)； $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ ； $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ ； $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ ；ブトキシ、 $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、または $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au、HgまたはTl；テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、テトラブトキシ、テトラ第3ブトキシ、テトライソブトキシ、テトラ $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、テトラ $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、テトラ $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、テトラ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、テトラ $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、テトラ $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ またはテトラ $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  Si、Ge、Sn、Pb、Ti、ZrまたはHf；VO (イソプロポキシ) $_3$ 、トリイソプロポキシ、トリ第2ブトキシ、トリnブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリ $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、トリ $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、トリ $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、トリ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、トリ $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、トリ $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$

$F_3)_3$ 、またはトリOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B、Al、Ga、In、P、AsまたはSb; Et<sub>3</sub>Pb (イソプロポキシド); (第3ブトキシ) CuPMe<sub>3</sub>; テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ) Ti、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb; ジエチルアミノジエチルアルシン; ジエチルアミノアルシン二塩化物; ビスジメチルアミノアルシン塩化物; Me<sub>2</sub>Zn (トリエチルアミン)<sub>2</sub>; ジエチルアミノジメチルスタンナン; トリス(ジメチルアミノ) ホスフィン; トリス(ジメチルアミノ) アンチモニ; トリス(ジメチルアミノ) アルシン; トリス(ジメチルアミノ) スチビン; トリスビス(トリメチルシリル) エルビウムアミド; ビス(ジメチルアミノ) (トリメチルエチルエチレンジアミノ) アルミニウム; (CO)<sub>4</sub>Fe[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]; Li、NaまたはKN(SiMe<sub>3</sub>); ペンタジメチルアミノタンタル; ジエチルアミノジメチルスズ; ヘキサジメチルアミノジタングステン; トリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ) チタン; CpCu(PEt<sub>3</sub>); CpCu(トリフェニルホスフィン); (第3ブトキシ) CuPMe<sub>3</sub>; Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; (Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>; Ir(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>); RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 硝酸ガリウム; Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; TiCl<sub>4</sub>; ZnCl<sub>2</sub>; ZrCl<sub>4</sub>; HfCl<sub>4</sub>; AlCl<sub>3</sub>; SiCl<sub>4</sub>; GaCl<sub>3</sub>; SnCl<sub>4</sub>; CoCl<sub>3</sub>; ジメチルー、ジエチルー、またはジイソブチルー-Al、B、Ge、SiまたはAsハロゲン化合物; N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li、NaまたはK; B(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>3</sub>-B、Al、GaまたはIn; (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ti、ZrまたはHf; または{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>-Zn、CdまたはHgであり、Cpがシクロペンタジエニルである、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(24) 化学蒸着または原子層付着のための方法であって、

前記(1)記載の前駆原料混合物内の前駆化合物を気化するステップと、気化された前駆物質を、他の共同反応剤の任意の追加と共に、化学蒸着または原子層付着反応炉内に導入するステップと、気化された前記前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む、方法。

(25) 前記膜が電子素子の構成要素である、前記(24)記載の方法。

(26) 前記共同反応剤が、気化された前記前駆物質とは別々に導入される、前記(24)記載の方法。

(27) 前記前駆原料混合物内の前記前駆物質を気化するステップと、気化された前駆物質を、他の共同反応剤及び不活性パージ・ガスの別々の追加と共に、原子層付

着反応炉内に導入するステップと、気化された前記前駆物質、パージ・ガス、共同反応剤、及びパージ・ガスの交互パルスの順次導入により、膜を基板上に付着するステップとを含む、前記(24)記載の方法。

(28) 前記共同反応剤が還元剤、酸化剤、窒化剤、またはケイ化剤である、前記(24)記載の方法。

(29) 前記還元剤が水素、フォーミング・ガス、シラン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(30) 前記酸化剤が酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(31) 前記窒化剤がアンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、イソプロピルアミン、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(32) 前記ケイ化剤がシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシラザン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(33) 前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤である、前記(24)記載の方法。

(34) 前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤である、前記(24)記載の方法。

(35) 前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(36) 前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(37) 前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であ

り、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(38) 前記基板を5つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが任意の気化されたシリコン含有前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化されたシリコン含有前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(39) 前記基板が、半導体基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック、ポリマ基板、シリコン含有半導体基板、セラミック、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、及びこれらの混合体または多層を含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(40) 前記電子素子がトランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、または相互接続構造である、前記(25)記載の方法。

(41) 底部電極と、誘電体層と、頂部電極層と、任意の誘電体緩衝層とを含む、積層またはトレンチ・コンデンサ構造を形成する方法であって、前記コンデンサがプラグ及び任意の導電バリアを介して下側の回路に接続されるものにおいて、前記コンデンサ構造の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(42) 前記任意の誘電体緩衝層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、これらの合金、混合物または多層、及び複合要素金属酸化物を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(43) 前記誘電体が強誘電材料である、前記(41)記載の方法。

(44) 前記プラグ材料が、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(45) 前記導電バリアが、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiSiN}$ 、 $\text{TaWN}$ 、 $\text{TiWN}$ 、 $\text{TaAlN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaTiN}$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{OsO}_x$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{ReO}_2$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(46) 前記底部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaS}$

$\text{rCoO}_3$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(47) 前記誘電体層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、複合要素金属酸化物、化学式 $\text{ABO}_3$ を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーパ・ケイ酸塩、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(48) 前記頂部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaS}$ 、 $\text{rCoO}_3$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(49) 誘電体層内にエッチングされたトレンチ及びバリアと、誘電体と配線材料との間の任意のバリア材料と、配線材料とを含む、配線構造を形成する方法であって、前記配線構造の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(50) 前記誘電体層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(51) 前記任意のバリア材料が、 $\text{WN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(52) 前記配線材料が、ポリシリコン、Al、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及び及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(53) ソース及びドレイン領域と、前記ソース領域とドレイン領域の間のチャネル領域と、前記チャネル領域上に位置合わせされるゲート誘電体と、前記ゲート誘電



体上に位置合わせされるゲート電極とを含む電子素子を形成する方法であって、前記電子素子の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(54) 前記ゲート誘電体が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、複合要素金属酸化物、化学式 $\text{ABO}_3$ を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーパント・ケイ酸塩、及びこれらのドーパントまたは非ドーパント合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(53)記載の方法。

(55) 前記ゲート誘電体が2つ以上の層から構成される、前記(53)記載の方法。

(56) 前記ゲート電極が、ポリシリコン、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re、Rh、W、Mo、Cr、Fe、Pd、Au、Rh、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーパントまたは非ドーパント合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(53)記載の方法。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】単一基板上にPFET及びNFET素子の両方を有する集積回路の断面図である。

【図2】集積回路コンデンサの断面図である。

【図3】集積回路配線構造の断面図である。

【図4】集積回路配線構造の断面図である。

【図5】トランジスタの断面図である。

【図6】清浄表面を有するシリコン基板50が提供される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図7】シリコン基板50が酸化及び窒化されて、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 層が下層55として形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図8】酸化ジルコニウムの中間層56が本方法により形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図9】上層57が $\text{ZrO}_2$ 表面のプラズマ窒化物形成により形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図10】ポリシリコンがゲート電極52として付着さ

れる、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図11】ゲートが形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図12】拡張打込みが行われ、スペーサ58が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図13】ソース/ドレイン打込みが行われて、完全な素子が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図14】トランジスタの断面図である。

【図15】浅トレンチ分離(STI)73及びnウェル72を有するシリコン基板60が、p型導電基板の一部に形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図16】ゲート誘電体64及びマスキング層(例えば $\text{Si}_3\text{N}_4$ )77が基板上に形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図17】マスキング層77内において、NFETゲートに相当する部分に開口が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図18】NFETゲート電極62が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図19】化学機械研磨(CMP)により表面が平坦化される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図20】マスキング層77内において、PFETゲートに相当する部分に開口が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図21】PFETゲート電極74が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図22】化学機械研磨(CMP)により表面が平坦化される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図23】NFET及びPFETのそれぞれに対して、拡張打込みが障壁を通じて行われる、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図24】スペーサ形成プロセスの後に、NFET及びPFETのそれぞれに対して、ソース/ドレイン打込みが障壁を通じて実行される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図25】トレンチを有する基板30が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図26】プラグ材料31及び任意のバリア32が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図27】底部電極33が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図28】誘電体34が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図29】頂部電極35が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図30】膜または被覆の化学蒸着または原子層付着のための配送システムを示す図である。

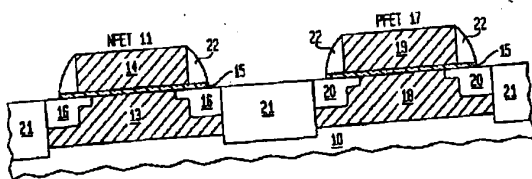
【図31】トレンチ・コンデンサの断面図である。

【符号の説明】

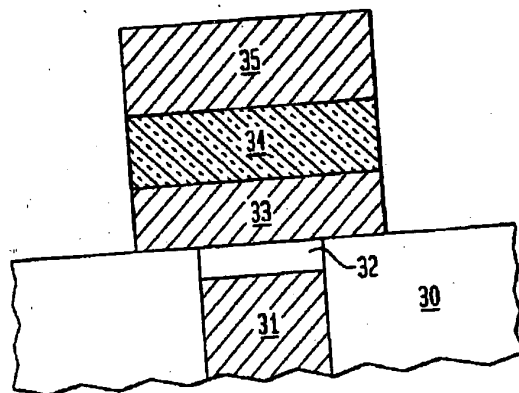
- 10、30 基板
- 13、51 p型導電性領域（pウェル）
- 14、52、62、74 ゲート電極
- 15、53、64 ゲート誘電体
- 16、54、65 n型ソース/ドレイン
- 18、72 n型導電性領域（nウェル）
- 20、76 p型ソース/ドレイン領域
- 21、73 浅トレンチ分離
- 22、58 スペース
- 31 プラグ
- 32 バリア
- 33 底部電極
- 34 誘電体層
- 35 頂部電極
- 36 誘電体緩衝層

- 37 絶縁不動態層
- 38 層間誘電体層
- 41 トレンチ
- 42 バイア
- 43、45 誘電体層
- 44 金属薄膜配線
- 46 バリア材料
- 47 配線金属
- 50、60 シリコン基板
- 55 下層
- 56 中間層
- 57 上層
- 77 マスキング層
- 81 拡散障壁層
- 82 金属化膜
- 83 誘電体絶縁層（分離誘電体）

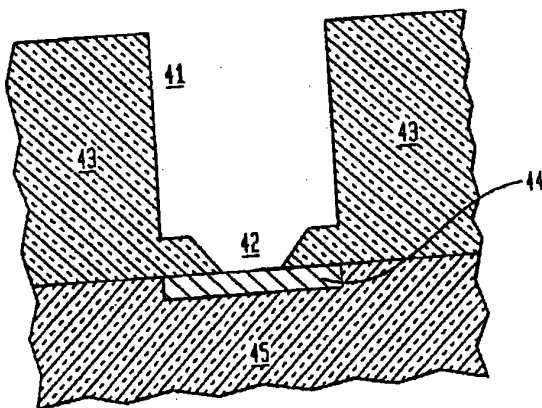
【図1】



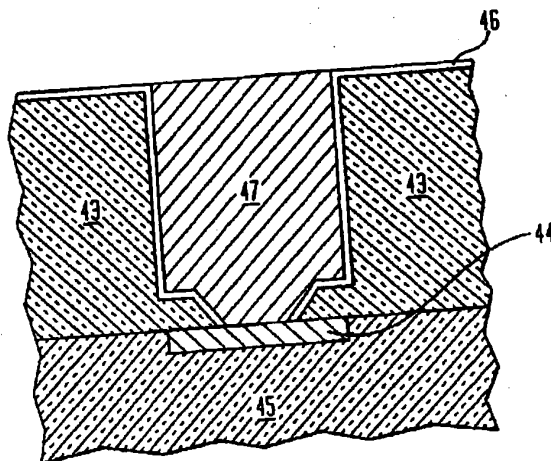
【図2】



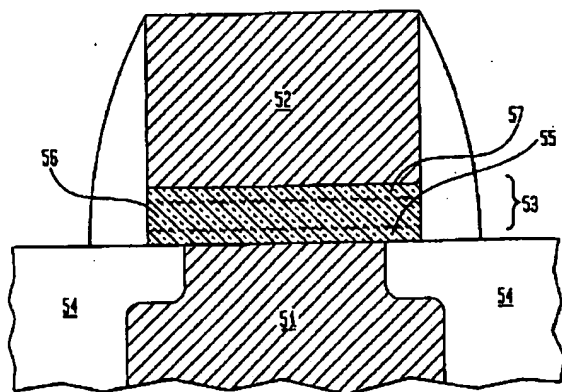
【図3】



【図4】



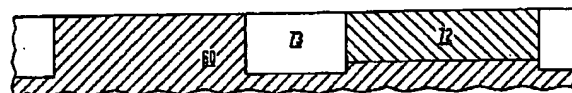
【図5】



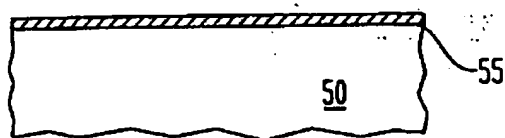
【図6】



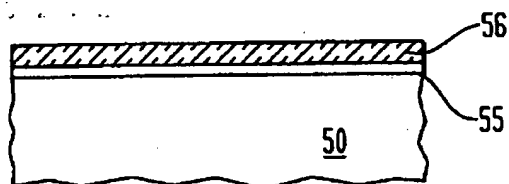
【図15】



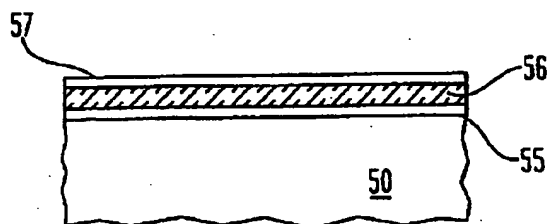
【図7】



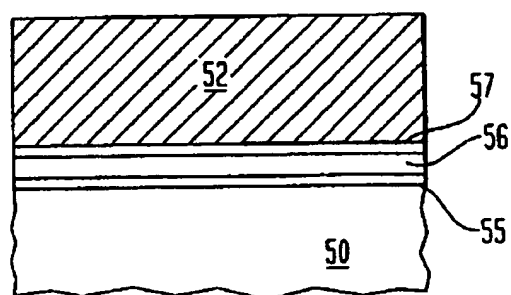
【図8】



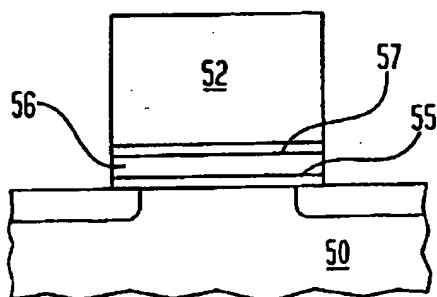
【図9】



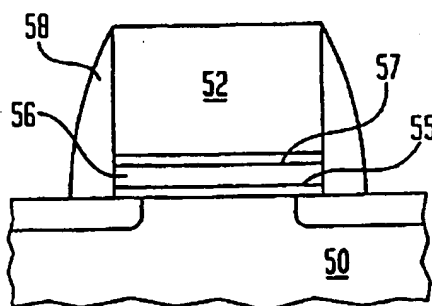
【図10】



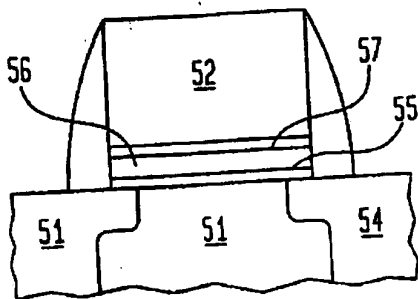
【図11】



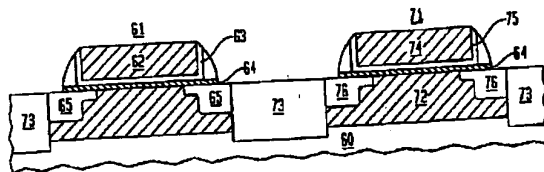
【図12】



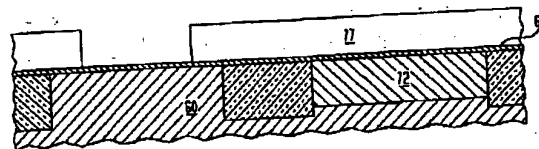
【図13】



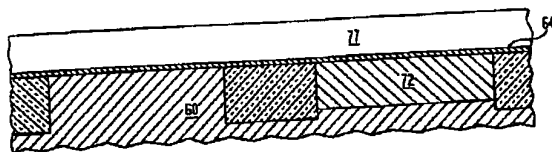
【図14】



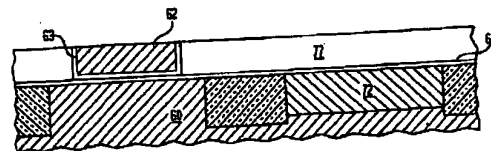
【図17】



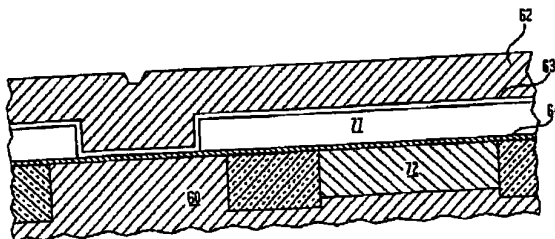
【図16】



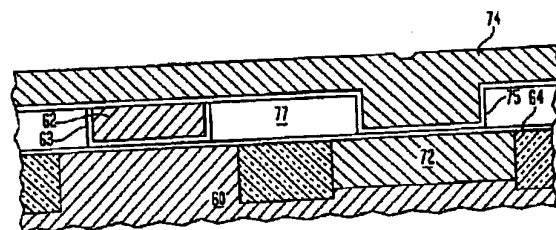
【図19】



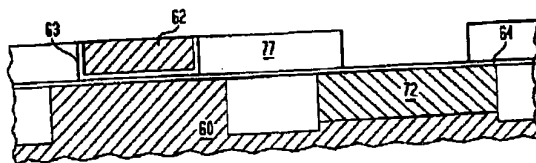
【図18】



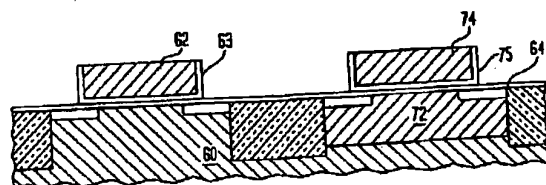
【図21】



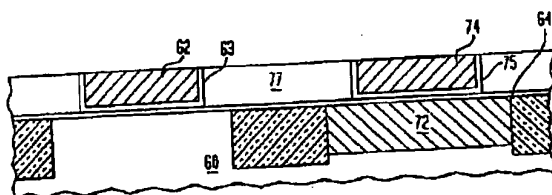
【図20】



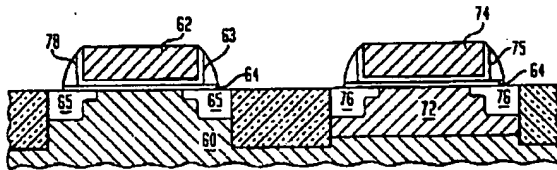
【図23】



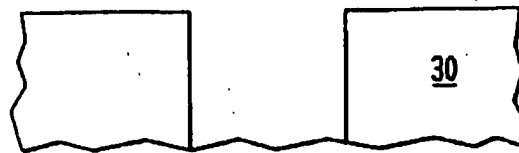
【図22】



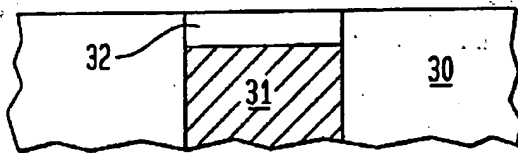
【図24】



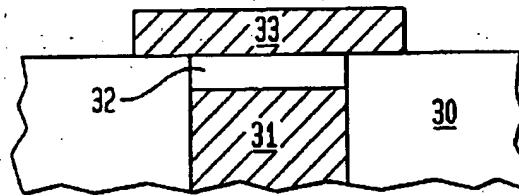
【図25】



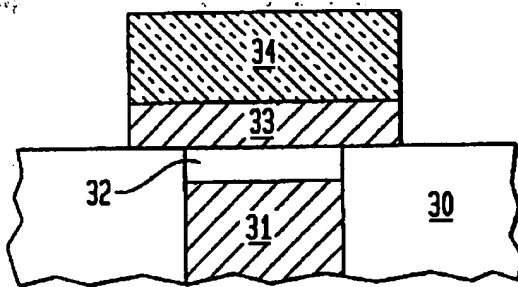
【図26】



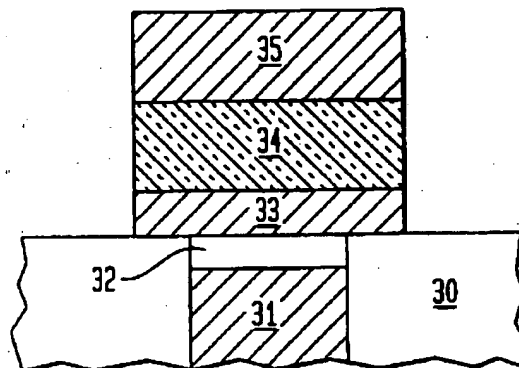
【図27】



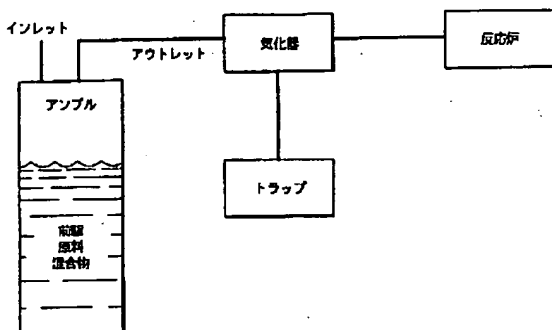
【図28】



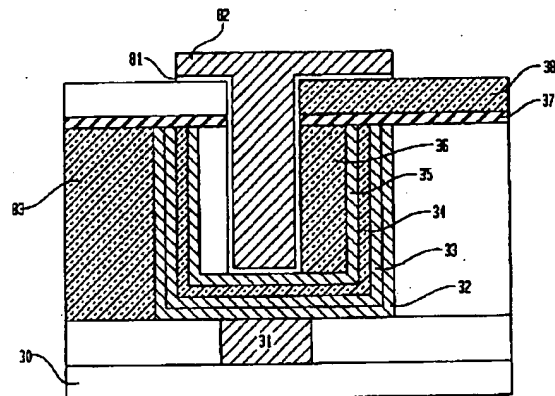
【図29】



【図30】



【図31】



## フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

H01L 21/285  
 21/31  
 21/768  
 21/822  
 21/8238  
 27/04  
 27/092  
 29/78

FI

H01L 21/285  
 21/31  
 21/90  
 29/78  
 27/08  
 27/04

キーワード(参考)

C 5F048  
 B 5F103  
 A 5F140  
 301G  
 321D  
 C

(72)発明者 ダグラス・ブシャナン  
 アメリカ合衆国10567、ニューヨーク州コ  
 ートランド・メナー、イースト・コースウ  
 ェイ 10

(72)発明者 デボラ・アン・ニューメイヤー  
 アメリカ合衆国06811、コネチカット州ダ  
 ンバリー、オーク・レーン 3

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA11 AA13 AA14 BA01  
 BA02 BA05 BA10 BA20 BA22  
 BA38 BA42 BA43 BA48 CA04  
 CA06 CA07 EA01 FA10 LA15  
 4M104 BB01 BB02 BB04 BB05 BB06  
 BB08 BB13 BB14 BB16 BB18  
 BB32 CC05 DD45 EE03 EE12  
 EE16 EE17 GG09 GG10 GG14  
 5F033 HH08 HH11 HH18 HH19 HH20  
 HH32 HH33 HH34 JJ08 JJ11  
 JJ18 JJ19 JJ20 JJ32 JJ33  
 JJ34 KK08 KK12 KK17 KK18  
 KK19 KK20 MM01 MM02 MM12  
 MM13 NN06 NN07 PP06 RR03  
 RR04 RR06 RR08 RR14 SS11  
 5F038 AC05 AC10 AC16 EZ20  
 5F045 AA03 AA15 AB03 AB31 AC01  
 AC02 AC07 AF01 AF07 AF10  
 CA01 CA05 CA09 CB05 CB10  
 DC63  
 5F048 AC03 BB04 BB09 BB11 BB13  
 BG14  
 5F103 AA04 DD16 DD27 DD28 HH03  
 HH04 HH05 LL01 LL07 LL11  
 LL14  
 5F140 AB03 BD02 BD04 BD05 BD07  
 BD09 BD11 BD12 BE10 BF01  
 BF05 BF06 BF07 BG08 BG28  
 BH15 CB01 CB04 CB08 CE07